

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DELMAU

Première thèse

Étude de dioxannes par résonance magnétique nucléaire

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

INTENSITÉ DES SPECTRES DES MOLÉCULES DIATOMIQUES.

INFLUENCE DE L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION SUR LES PROBABILITÉS DE TRANSITION.

soutenues le 19 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN *Président.*

DREUX }
BÉNÉ } *Examineurs.*
GRIVET }



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0023

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DELMAU

Première thèse

Étude de dioxannes par résonance magnétique nucléaire

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**INTENSITÉ DES SPECTRES DES MOLÉCULES DIATOMIQUES.
INFLUENCE DE L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION SUR LES PROBABILITÉS DE TRANSITION.**

soutenues le 19 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. J. JANIN *Président.*
DREUX }
BÈNÈ } *Examineurs.*
GRIVET }



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires..... MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.. MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen..... M. BRACONNIER.

Assesseurs..... MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

LONGCHAMBON	Minéralogie.	BOLDIN.....	Microbiologie et mycologie.
PRETTRE.....	Chimie industrielle.	PERES	Physiologie.
COURTY.....	Chimie-physique.	MESNARD.....	Électronique.
KUHNER.....	Botanique.	GRANDMONTAGNE...	Physique.
MALECOT.....	Mécanique rationnelle et appliquée.	BOUTILLIER.....	Minéralogie.
PÂRIS.....	Chimie minérale.	LAFOUCRIÈRE	Physique nucléaire théorique.
AUMERAS.....	Chimie.	DREUX.....	Chimie organique.
COLONGE.....	Chimie organique.	TEICHNER	Chimie industrielle.
JANIN.....	Physique générale.	PAVANS de CECCATTY.	Zoologie.
FLANDRIN.....	Géologie appliquée	MERLIN	Chimie analytique.
BERNARD.....	Physique industrielle.	DUFAY Maurice...	Physique de l'atmosphère.
DUFAY Jean.....	Astronomie.	LUBET	Physiologie.
NIGON.....	Zoologie expérimentale.	PHILBERT.....	Physique nucléaire.
GAUTHIER Henri...	Géologie générale.	COHEN-ADAD.....	Chimie.
WAUTIER.....	Zoologie.	DAVID Louis.....	Géologie générale.
CHOPIN.....	Chimie biologique.	CHANEL.....	Psychophysiologie.
CUEILLERON.....	Chimie.	MAURY.....	Méthodes mathématiques de la physique
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral.	DEPRAZ.....	Physique nucléaire.
EYRAUD Charles...	Chimie-physique appliquée.	GAUTHIER Jean....	Chimie.
SARAZIN.....	Physique nucléaire.	GAUME.....	Physique expérimentale.

Professeurs sans chaire

FÉRON	Mathématiques.	MAITROT (Mlle)....	Physique.
LAFORGUE.....	Physique.	GEVIN	Géologie générale.
LEGAY.....	Zoologie expérimentale S. P. C. N.	PONASSE	Mathématiques.
UZAN	Physique S. P. C. N.	D'INCAN	Physique.
CHENEVOY.....	Géologie appliquée.	LEFEBVRE.....	Mathématiques.
GINET.....	Zoologie.	PERNET.....	Mathématiques.
ASCH	Physique.	CHERY.....	Physique.
MICHEL Pierre...	Minéralogie.	BERGEON	Physique C. S. U.
DUCET.....	Biologie végétale.	GAUTHERON (Mlle)..	Chimie biologique.

Maîtres de Conférences

ERICSON (M ^{me})....	Physique générale.	TOUSSET.....	Chimie propédeutique.
MARTEL.....	Mécanique.	FEUVRAIS Louis...	Physique électricité.
MATHIEU.....	Mécanique des fluides.	PICARD Claude....	Mathématiques.
ERBEIA.....	Physique.	SCHMITT Roger...	Physique M. P. C.
DESCOTES.....	Chimie organique.	LAURENT.....	Chimie organique.
PICARD Philippe...	Mathématiques.	ROT.....	Mathématiques.
LEMOIGNE.....	Botanique.	BETHOUX.....	Mathématiques.
DEMARCO.....	Géologie générale.	CALAIS (M ^{lle})....	Mathématiques.
MICHEL Georges...	Biochimie.	GUSAKOW.....	Physique.
LEBRETON.....	Biologie végétale.	THOMAS (M ^{lle})....	Chimie minérale.
DAVID Jean.....	Biologie animale.		

Maître de Conférences adjoint (Chimie). M. PIERRON.

Conseiller administratif..... M. BURNET.

Secrétaire principal honoraire..... M. ROUX.

Ce travail a été entrepris dans les laboratoires de spectroscopie hertzienne de l'Université de Genève sous la direction de M. le professeur BÉNÉ que je remercie pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. Il a été terminé à la faculté des sciences de Lyon sous la direction de M. le professeur ERBEIA que je remercie pour l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester pour cette étude.

Je remercie également le docteur A. MELLERA de *Varian A. G. Zurich*, grâce à qui les différents enregistrements à 60 Mc ont pu être effectués.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'*Institut Français du Pétrole* pour l'appui qui m'a été accordé. Je remercie plus particulièrement MM. HELLIN et DAVIDSON ainsi que leurs collaborateurs du Centre d'Études Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique de l'*Institut Français du Pétrole* pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux, sans oublier que c'est grâce aux produits synthétisés dans leurs laboratoires que cette étude a pu être effectuée.

Que MM. les professeurs JANIN, DREUX, BÉNÉ et GRIVET trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir bien voulu accepter de constituer le jury de cette thèse.

Enfin je dois bien dire que ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la constante collaboration de Claudette BARBIER.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	I
1. ANALYSE DES SPECTRES R. M. N.....	2
1.1. Hamiltonien pour un ensemble de noyaux.....	2
1.1.1. Le noyau isolé.....	2
1.1.2. Le noyau avec son environnement électronique : déplacement chimique.....	3
1.1.3. Le noyau soumis à l'action de ses voisins : constante d'interaction J	3
1.2. Valeurs propres, fonctions propres de l'hamiltonien.....	4
1.3. Perturbations dépendant du temps. Probabilité de transition.....	5
1.3.1. Hamiltonien dépendant du temps.....	5
1.3.2. Calcul des probabilités de transition induites par un champ de radiofréquence...	6
1.4. Cas de deux spins. Couplage AB.....	8
2. ISOMÈRES DE CONFIGURATION ET ISOMÈRES DE CONFORMATION.....	12
Configuration.....	12
Conformation.....	12
Forme des cycles à six atomes.....	13
1. Un conformère privilégié.....	14
2. Deux conformères également probables.....	15
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	16
3.1. Un conformère privilégié.....	16
3.1.1. Dérivés monosubstitués.....	16
3.1.2. Dérivés disubstitués -4,5- <i>trans</i>	19
3.1.3. Dérivés disubstitués -4,6- <i>trans</i>	20
3.2. Deux conformères également probables.....	21
3.2.1. Diméthyl-4,4-dioxanne-1,3.....	22
3.2.2. Dioxanne-1,3.....	26
3.2.3. Diméthyl-4,6-dioxanne-1,3- <i>cis</i>	35
3.2.4. Dérivés disubstitués en 5.....	36
3.3. Équilibre entre deux conformations inégalement probables.....	36
3.3.1. Dérivés disubstitués en 5.....	36
3.3.2. Dérivés disubstitués en -4,4.....	39
3.3.3. Dérivés trisubstitués.....	41
3.3.4. Dérivés disubstitués -4,5- <i>cis</i>	43
3.4. Dioxannes à substituants cycliques.....	44
3.4.1. Dioxadécaline.....	44
3.4.2. Pyrannodioxanne.....	45
3.4.3. Méthyl-4-pyrannodioxanne- <i>trans</i>	45
3.4.4. Méthyl-4-pyrannodioxanne- <i>cis</i>	46
3.4.5. Phényl-4-pyrannodioxanne.....	46
3.4.6. Bidioxanne.....	47
3.4.7. Spirodioxanne.....	48
3.5. Résultats concernant les constantes de couplage.....	49
3.5.1. Constante de couplage J entre protons gem.....	49
3.5.2. Constante de couplage J entre protons vicinaux.....	49
4. INTERACTION ENTRE NOYAUX COUPLÉS PAR L'INTERMÉDIAIRE DES SPINS ÉLECTRONIQUES.....	51
4.1. Couplage spin-spin dans la molécule d'hydrogène.....	53
4.2. Couplage spin-spin dans le méthane.....	54
4.3. Couplage entre protons vicinaux.....	57
4.4. Couplage entre protons « gem ».....	60
5. CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DES PRÉVISIONS THÉORIQUES CONCERNANT LES CONSTANTES DE COUPLAGE.....	61
5.1. J_{gem}	61
5.2. J_{vic}	62
CONCLUSION.....	65
BIBLIOGRAPHIE.....	65

INTRODUCTION

Le calcul des spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) à partir d'un jeu de valeurs de δ et de J est toujours théoriquement possible puisque l'on est en mesure d'explicitier l'hamiltonien du système. Toutefois la recherche des valeurs propres — qui nous donne les niveaux d'énergie — et celle des fonctions propres — nécessaire au calcul des intensités — est une tâche particulièrement pénible dès qu'augmente le nombre des noyaux ; l'emploi de calculatrices électroniques devient vite indispensable.

Habituellement c'est d'ailleurs le problème inverse qui se pose : à partir d'un spectre, déterminer les paramètres nucléaires — déplacements chimiques et interactions entre noyaux. Ce problème est évidemment plus délicat que le précédent ; les solutions ne peuvent pas en général être explicitées et on a recours à une méthode d'itération à poursuivre jusqu'à obtenir des valeurs des paramètres rendant compte du spectre de façon satisfaisante.

Une fois déterminées ces constantes d'interaction entre noyaux il devient facile d'interpréter et même de prévoir le spectre d'un composé du même type : on a obtenu un résultat précieux pour toute étude structurale ultérieure. Cependant KARPLUS et ANDERSON à la suite de RAMSEY ont nourri un projet plus ambitieux : relier ces constantes à des propriétés de la structure électronique de la molécule ou à la configuration du noyau.

Dans la recherche de cette corrélation les angles de valence jouent un rôle de premier plan aussi importe-t-il de disposer de produits chez lesquels ces angles soient bien connus et présentent le minimum de « contraintes ». C'est le cas des cycles à six atomes parmi lesquels les dioxannes-1,3 sont particulièrement adaptés à une étude R. M. N.

Une fois données les généralités concernant le calcul des spectres, nous ferons mention de données relatives à la géométrie des molécules. Grâce à ces notions nous pourrons alors appliquer les méthodes générales au calcul des spectres de nos dioxannes et nous serons en mesure d'en tirer les divers paramètres nucléaires.

L'exposé de la théorie de KARPLUS nous permettra alors de faire le lien entre ces paramètres mathématiques J et les grandeurs physiques caractéristiques de la molécule.

1. ANALYSE DES SPECTRES R. M. N.

1.1. Hamiltonien pour un ensemble de noyaux.

1.1.1. Le noyau isolé.

Le noyau d'hydrogène est doté d'un spin $1/2$. Il lui correspond suivant la direction z un moment cinétique I_z ; les valeurs propres de I_z sont $+1/2$ et $-1/2$ correspondant respectivement aux fonctions propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$:

$$\begin{cases} I_z |\alpha\rangle = +1/2 |\alpha\rangle \\ I_z |\beta\rangle = -1/2 |\beta\rangle \end{cases} \text{ les valeurs propres étant exprimées en unités } \hbar$$

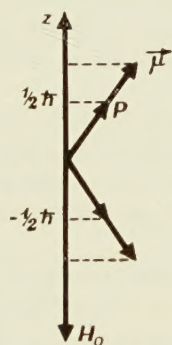
Un champ magnétique lève la dégénérescence correspondant à ces deux états du spin en faisant apparaître les niveaux magnétiques nucléaires Zeemann correspondants.

Au moment cinétique $\vec{P}$ est associé un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ colinéaire vérifiant la relation :

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{P}} = \gamma$$

le rapport de proportionnalité γ est appelé « rapport gyromagnétique ».

Plaçons les noyaux dans un champ magnétique orienté dans la direction des z négatifs. L'énergie du dipole magnétique nucléaire dans le champ a pour expression :



$$W_{ergs} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = \gamma I_z \hbar H_0$$

Soit pour l'état $|\alpha\rangle$ une énergie :

$$W_{+1/2} = +1/2 \gamma H_0 \hbar$$

Et pour l'état $|\beta\rangle$ une énergie :

$$W_{-1/2} = -1/2 \gamma H_0 \hbar$$

La population des spins dans l'état $|\beta\rangle$ — moment dans la direction du champ, état de moindre énergie — sera supérieure à la population dans l'état $|\alpha\rangle$.

Entre ces deux états un écart énergétique :

$$\Delta W = \gamma H_0 \hbar$$

D'où possibilité d'induire des transitions entre ces niveaux si on dispose d'une fréquence ν_0 vérifiant :

$$h \nu_0 = \gamma H_0 \hbar$$

condition que l'on écrit plus souvent sous la forme :

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

Le passage par la résonance se manifeste par une absorption d'énergie correspondant à l'énergie nécessaire pour retourner les spins de l'état β à l'état α .

1.1.2. Le noyau avec son environnement électronique : déplacement chimique.

En fait le champ réellement appliqué au noyau n'est jamais rigoureusement celui produit par l'opérateur : les électrons qui environnent le noyau le soumettent nécessairement à un champ de diamagnétisme induit. Le champ résultant $H(i)$ réellement « vu » par le noyau i pourra s'écrire :

$$H(i) = H_0 (1 - \sigma_{(i)})$$

$\sigma_{(i)}$ est une constante d'écran qui dépend de l'environnement électronique. Aussi des protons appartenant à des groupements chimiques différents seront-ils soumis, dans le même champ extérieur H_0 , à des champs « effectifs différents » : leurs résonances seront déplacées les unes par rapport aux autres. On dira tout naturellement que les « déplacements chimiques » sont différents.

Étant donné leur origine même, les déplacements chimiques sont proportionnels au champ aussi les exprime-t-on par un nombre sans dimension δ .

$$\delta_x = \frac{H_{\text{référence}} - H_x}{H_{\text{référence}}}$$

Comme protons de référence on prend habituellement ceux du tétraméthylsilane car ils donnent une résonance très caractéristique.

Le principe de correspondance nous fournit l'opérateur hamiltonien à partir de l'expression classique de l'énergie. Si on exprime l'énergie en cycles et non plus en ergs, l'énergie d'un noyau i dans un champ $H(i)$ a pour expression :

$$W = \frac{\gamma}{2\pi} I_z \cdot H_0$$

Et l'hamiltonien pour un système de noyaux i indépendants aura pour expression :

$$\mathcal{H}^{(0)} = \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_{H(i)} I_{z(i)}$$

1.1.3. Le noyau soumis à l'action de ses voisins : constante d'interaction J .

Nous venons de voir que le déplacement chimique amène les protons des différents groupements fonctionnels à résonner pour des valeurs différentes du champ. Dans les liquides, pour des champs suffisamment homogènes, ces différentes résonances présentent encore une structure due au fait que chaque noyau est en outre soumis au champ créé par ses voisins. Nous reviendrons longuement sur le mécanisme de cette interaction. Pour le moment il nous suffit de savoir que l'énergie d'interaction entre deux spins $\vec{I}_{(i)}$ et $\vec{I}_{(j)}$ est proportionnelle à leur produit scalaire.

L'hamiltonien d'interaction a pour expression :

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{i < j} J_{ij} \vec{I}_{(i)} \cdot \vec{I}_{(j)}$$

J_{ij} , constante d'interaction exprimée en cycles par seconde. L'hamiltonien pour le système de noyaux i a donc pour expression :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} = \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma H_{(i)} I_{z(i)} + \sum_{i < j} J_{ij} \vec{I}_{(i)} \vec{I}_{(j)}$$

soit encore en appelant ν_i la fréquence de résonance du noyau i : $\sum_i \nu_i I_{z(i)}$ pour le premier terme.

Une fois connus les δ_i — ou ce qui revient au même les ν_i — et les constantes de couplage J_{ij} , l'hamiltonien sera complètement déterminé.

Reste alors à résoudre l'équation aux valeurs propres de cet opérateur, ses valeurs propres donnant les niveaux d'énergie en l'absence de perturbation et ses fonctions propres permettant de calculer les probabilités de transitions induites par un champ perturbateur de haute fréquence.

1.2. Valeurs propres, fonctions propres de l'hamiltonien.

L'équation aux valeurs propres à résoudre est :

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Comme dans d'autres domaines de la spectroscopie on décompose l'hamiltonien en une partie principale — ici $\mathcal{H}^{(0)}$ — et une partie complémentaire appelée perturbation — ici $\mathcal{H}^{(1)}$.

Dans un premier temps on résout l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien non perturbé $\mathcal{H}^{(0)}$:

$$\mathcal{H}^{(0)}|\psi_m^0\rangle = E_m^0|\psi_m^0\rangle$$

On obtient ainsi un système de fonctions propres $|\psi_m^0\rangle$ suivant lesquelles on développera l'hamiltonien complet.

Définissons un moment cinétique résultant suivant oz par la relation :

$$I_z = \sum_i I_{z(i)}$$

I_z commute évidemment avec $\mathcal{H}^{(0)}$ aussi peut-on choisir comme système de base les fonctions propres de I_z ; ce sont des fonctions, produit du type $\alpha\alpha\beta$; en effet :

$$I_z|\alpha_{(1)}\alpha_{(2)}\beta_{(3)}\rangle = 1/2|\alpha_{(1)}\alpha_{(2)}\beta_{(3)}\rangle$$

Pour p noyaux ces fonctions de base sont au nombre de 2^p , soit $\psi_1^0, \psi_2^0 \dots \psi_n^0 \dots \psi_{2^p}^0$.

Les fonctions propres Φ de $\mathcal{H}$ seront cherchées comme combinaisons linéaires de ces dernières fonctions de base :

$$|\Phi_q\rangle = \sum_m a_{qm} |\psi_m^0\rangle \quad q = 1, 2 \dots 2^p$$

Les coefficients étant donnés par le système de relations :

$$\sum_n \mathcal{H}_{mn} a_{qn} = E_q a_{qm}$$

Pour une valeur donnée de q on a un système d'équations du premier degré, homogène, de degré n et sans second membre. On peut en tirer les coefficients $a_{o1}, a_{o2} \dots a_{on}$ à condition que le déterminant caractéristique soit nul :

$$|\mathcal{H}_{mn} - E\delta_{mn}| = 0$$

équation séculaire dont on tire les n valeurs de E_o que peut prendre l'énergie du système.

Pour un système de n noyaux on est ainsi conduit à une équation de degré 2^n . Fort heureusement le problème n'est pas tout à fait aussi compliqué qu'on pourrait le craindre car un grand nombre d'éléments de la matrice représentant l'hamiltonien dans le système des fonctions de base sont nuls. En effet, il est facile de démontrer que tous les éléments de matrice correspondant à des fonctions de base ayant des F_z différents sont nuls.

Connaissant maintenant les différents niveaux d'énergie du système il nous faut trouver entre quels niveaux ont lieu les transitions et quelle est leur probabilité sous l'influence d'un champ de radio-fréquence qui sera considéré comme une perturbation dépendant du temps.

1.3. Perturbations dépendant du temps. Probabilité de transition.

Rappelons tout d'abord un résultat de l'électromagnétisme concernant les probabilités d'absorption et d'émission d'Einstein.

Soit un niveau d'énergie inférieur W_n et un niveau supérieur W_m . Les probabilités de transitions spontanées A et de transitions induites B sont liées par la relation [1] :

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{c^3}$$

Conséquence : en R. M. N. où les différences d'énergie mettent en jeu des radiofréquences, l'émission spontanée sera négligeable devant l'émission induite.

1.3.1. Hamiltonien dépendant du temps.

Nous considérerons le champ de radiofréquence comme une perturbation $\mathcal{H}^{(1)}$ dépendant du temps apportée à l'hamiltonien $\mathcal{H}^{(0)}$ indépendant du temps (ici $\mathcal{H}^{(0)}$ est la quantité précédemment notée $\mathcal{H}$:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i H_i I_{z(i)} + \sum_{i < j} J_{ij} \vec{I}_{(i)} \vec{I}_{(j)}.$$

L'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit pour l'hamiltonien non perturbé :

$$\mathcal{H}^{(0)} |\Psi_o\rangle = + i\hbar \frac{\partial |\Psi_o\rangle}{\partial t} \quad [0]$$

Dont la solution générale est de la forme :

$$|\Psi_o\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n |\Psi_n^o\rangle$$

dans laquelle a_n est une constante. On normalisera grâce à la relation :

$$\sum_n a_n^* a_n = 1$$

$\Psi_n^0 >$ est la fonction d'onde dépendant du temps qui correspond à l'état stationnaire d'énergie E_0 .

L'équation de Schrödinger correspondant à l'hamiltonien perturbé s'écrit :

$$(\mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}) |\Psi^0 > = i\hbar \frac{\partial |\Psi^0 >}{\partial t} \quad [1]$$

La fonction d'onde cherchée qui doit satisfaire à cette équation dépend des coordonnées du système mais aussi du temps. La solution peut être développée suivant le système orthonormal complet que constituent les fonctions d'onde de l'hamiltonien non perturbé :

$$|\Psi^0(x_1 \dots, z_N, t) > = \sum_n a_n(t) |\Psi_n^0(x_1 \dots, z_N, t) >$$

Si on porte dans [1] :

$$\sum_n a_n(t) \mathcal{H}^{(0)} |\Psi_n^0 > + \sum_n a_n(t) \mathcal{H}^{(1)} |\Psi_n^0 > = i\hbar \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} |\Psi_n^0 > + i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial |\Psi_n^0 >}{\partial t}$$

Puisque $\mathcal{H}^{(0)} |\Psi_n^0 > = E_n |\Psi_n^0 >$, il nous reste :

$$\sum_n a_n(t) \mathcal{H}^{(1)} |\Psi_n^0 > = i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} |\Psi_n^0 >$$

Soit en multipliant scalairement par $|\Psi_m^0 >$:

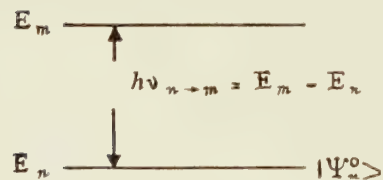
$$\frac{da_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \langle \Psi_m^0 | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_n^0 > \quad [2]$$

Les fonctions $a_m(t)$ que nous recherchons sont solutions de ce système d'équations différentielles.

1.3.2. Calcul des probabilités de transition induites par un champ de radiofréquence.

A l'instant initial, pour $t = 0$ le système se trouve dans l'état n d'énergie E_n , on cherche la probabilité de le rencontrer dans l'état m d'énergie E_m après un temps t sous l'influence d'un champ de radiofréquence susceptible d'induire des transitions entre ces niveaux.

Classiquement l'introduction du champ $H_x = 2H_1 \cdot \cos 2\pi\nu t$ entraîne la mise en jeu d'une énergie dipolaire magnétique $W = -\mu_x H_x$ d'où d'après le principe de correspondance, puisque $\mu_x = \gamma I_x \hbar$ un hamiltonien de perturbation :



$$\mathcal{H}^{(1)} = \gamma I_x \hbar H_1 (e^{2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t})$$

Pour $t = 0$ $a_n(0) = 1$, tous les autres coefficients étant nuls puisqu'à cet instant le système est dans l'état n : $a_m(0) = 0$.

On aimerait connaître $a_m(t)$ qui nous donnera la probabilité pour qu'à l'instant t le système soit passé dans l'état m .

$|\Psi_n^0\rangle$ dépendant du temps, on peut l'écrire en fonction des fonctions d'onde stationnaires :

$$|\Psi_m^0\rangle = |\psi_m^0\rangle e^{-\frac{2i\pi E_m}{h}t}$$

$$|\Psi_n^0\rangle = |\psi_n^0\rangle e^{-\frac{2i\pi E_n}{h}t}$$

L'équation [2] nous donne :

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2i\pi}{h} \langle \psi_m^0 | e^{\frac{2i\pi E_m}{h}t} \cdot \gamma I_x \hbar H_1 (e^{2i\pi\nu t} + e^{-2i\pi\nu t}) e^{-\frac{2i\pi E_n}{h}t} | \psi_n^0 \rangle$$

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2i\pi}{h} \gamma H_1 \hbar \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle \left[e^{\frac{2i\pi}{h}(E_m - E_n + h\nu)t} + e^{\frac{2i\pi}{h}(E_m - E_n - h\nu)t} \right]$$

L'intégration est immédiate et donne compte tenu des conditions initiales :

$$a_m(t) = \gamma H_1 \hbar \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle \left\{ \frac{1 - e^{\frac{2i\pi}{h}(E_m - E_n + h\nu)t}}{E_m - E_n + h\nu} + \frac{1 - e^{\frac{2i\pi}{h}(E_m - E_n - h\nu)t}}{E_m - E_n - h\nu} \right\}$$

$a_m(t)$ n'est appréciable que lorsque le dénominateur de l'une des fractions est nul. Si c'est le dénominateur de la deuxième fraction $E_m - E_n = h\nu$, il y a absorption ; si c'est le premier dénominateur qui s'annule, il y a émission. En conclusion il y a une fréquence de résonance pour laquelle la probabilité de passer de l'état n à l'état m est grande. Le coefficient $a_m(t)$ a pour expression :

$$a_m(t) = \gamma_x H_1 \hbar \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle \frac{1 - e^{\frac{2i\pi}{h}(E_m - E_n - h\nu)t}}{E_m - E_n - h\nu}$$

ce qui correspond à une probabilité de passage à l'instant t de l'état n à l'état m :

$$P_{n \rightarrow m} = a_m^* a_m = \gamma^2 H_1^2 \hbar^2 \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle^2 4 \frac{\sin^2 \pi/h (E_m - E_n - h\nu)t}{(E_m - E_n - h\nu)^2}$$

L'expression ne comporte qu'une fréquence ; en pratique on a un intervalle de fréquences, il faut intégrer pour toutes les fréquences. En remarquant que H_1 est constant dans la seule région où l'intégrale est appréciable i. e. pour des fréquences voisines de ν_{nm} :

$$P_{n \rightarrow m} = 4\gamma^2 \hbar^2 H_1^2 \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle^2 \int \frac{\sin^2 \left\{ \frac{\pi}{h} (E_m - E_n - h\nu)t \right\} d\nu}{(E_m - E_n - h\nu)^2}$$

On peut prendre $-\infty$ et $+\infty$ comme limites d'intégration sans changer le résultat puisqu'en dehors du voisinage de ν_{nm} l'intégrale est nulle. Comme :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

$$P_{n \rightarrow m} = \gamma^2 H_1^2 t \langle \psi_m^0 | I_x | \psi_n^0 \rangle^2$$

Cas d'un spin. La matrice représentant I_x dans le système des fonctions propres de $I_z |\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ a pour expression :

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{donc} \quad P_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 t$$

Une assemblée de spins. I_x est à remplacer par :

$$F_x = \sum_i I_x(i)$$

1.4. Cas de deux spins. Couplage AB.

Illustrons ce qui vient d'être dit en considérant le spectre R. M. N. de deux noyaux entre lesquels existe un couplage J_{AB} .

Les fonctions produit sont alors :

$$\begin{cases} \psi_1 = \alpha(1) \alpha(2) \\ \psi_2 = \alpha(1) \beta(2) \\ \psi_3 = \beta(1) \alpha(2) \\ \psi_4 = \beta(1) \beta(2) \end{cases}$$

En posant $J_{AB} = J$, l'hamiltonien se réduit à :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\pi} \gamma_A H_0 (1 - \sigma_A) I_z(A) + \frac{1}{2\pi} \gamma_B H_0 (1 - \sigma_B) I_z(B) + J_{AB} \vec{I}_{(A)} \cdot \vec{I}_{(B)}$$

Si les deux noyaux sont de même nature $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$, et en posant $\frac{\gamma H_0}{2\pi} = \nu_0$, on a :

$$\mathcal{H} = \nu_0 (1 - \sigma_A) I_z(A) + \nu_0 (1 - \sigma_B) I_z(B) + J [I_x(A) I_x(B) + I_y(A) I_y(B) + I_z(A) I_z(B)]$$

Plutôt que de définir l'opérateur vectoriel $\vec{I}$ par ses composantes I_x , I_y et I_z , on préfère utiliser I_+ , I_- et I_z , les nouveaux opérateurs I_+ et I_- définis à partir des anciens au moyen des relations :

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} I_+ &= I_x + i I_y \\ I_- &= I_x - i I_y \end{aligned} \right\} \rightarrow \left. \begin{aligned} I_x &= \frac{1}{2} (I_+ + I_-) \\ I_y &= \frac{1}{2i} (I_+ - I_-) \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} I_x(A) I_x(B) = \frac{1}{4} [I_+(A) + I_-(A)] [I_+(B) + I_-(B)] \\ I_y(A) I_y(B) = -\frac{1}{4} [I_+(A) - I_-(A)] [I_+(B) - I_-(B)] \end{cases} \end{aligned}$$

On connaît d'après la mécanique quantique l'action des opérateurs J_+ et J_- sur un état de moment cinétique j et de nombre quantique magnétique m caractérisé par $|j, m\rangle$:

$$J_+ |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle$$

$$J_- |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$$

Ici le moment cinétique de spin $\vec{I}$ remplace $\vec{J}$. Si on le fait agir sur l'état $|\alpha\rangle$ on a :

$$\begin{aligned} I_+ |1/2, 1/2\rangle &= 0 \\ I_- |1/2, 1/2\rangle &= |1/2, -1/2\rangle \end{aligned} \quad (= |\beta\rangle)$$

et sur l'état $|\beta\rangle$:

$$\begin{aligned} I_+ |1/2, -1/2\rangle &= |1/2, 1/2\rangle \\ I_- |1/2, -1/2\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (= |\alpha\rangle)$$

Déterminons les éléments de matrice de $\mathcal{H}$ dans le système des fonctions de base et désignons par H_{ij} l'élément de matrice égal à $\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_j \rangle$;

H_{11} se réduit à :

$$H_{11} = \langle \psi_1 | \mathcal{H} | \psi_1 \rangle = \langle \alpha\alpha | \nu_0 (1 - \sigma_A) I_z(A) + \nu_0 (1 - \sigma_B) I_z(B) + J I_z(A) I_z(B) | \alpha\alpha \rangle$$

car :

$$\langle \alpha\alpha | I_x(A) I_x(B) + I_y(A) I_y(B) | \alpha\alpha \rangle = 0$$

comme on le vérifie immédiatement en introduisant les I_+ et I_- . Il reste :

$$H_{11} = \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) + \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{J}{4}$$

On vérifie aisément que $H_{12} = H_{13} = H_{14} = 0$, ce qui traduit le résultat général qui veut qu'il n'y ait pas d'éléments de matrice entre fonctions de différents F_z .

De même :

$$H_{22} = \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) - \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{J}{4}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{23} = \langle \psi_2 | \mathcal{H} | \psi_3 \rangle = & \langle \alpha\beta | \nu_0 (1 - \sigma_A) I_z(A) + \nu_0 (1 - \sigma_B) I_z(B) + J I_z(A) I_z(B) \\ & + J \{ 1/4 [I_+(A) + I_-(A)] [I_+(B) + I_-(B)] - 1/4 [I_+(A) - I_-(A)] [I_+(B) - I_-(B)] \} | \beta\alpha \rangle \end{aligned}$$

La première partie donne zéro ; en effectuant il ne reste que :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{23} = & \langle \alpha\beta | 1/2 [I_+(A) I_-(B) + I_-(A) I_+(B)] | \beta\alpha \rangle \\ I_+(A) I_-(B) | \beta\alpha \rangle = & | \alpha\beta \rangle \\ I_-(A) I_+(B) | \beta\alpha \rangle = & 0 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \mathcal{H}_{23} = \frac{J}{2} = \mathcal{H}_{32} \text{ puisque } \mathcal{H} \text{ est un opérateur hermitique}$$

$$\mathcal{H}_{44} = \langle \beta\beta | \nu_0 (1 - \sigma_A) I_z(A) + \nu_0 (1 - \sigma_B) I_z(B) + J_{AB} \vec{I}_A \vec{I}_B | \beta\beta \rangle = -\frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) - \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{J}{4}$$

L'hamiltonien est donc représenté dans le système des fonctions de base par :

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
$\alpha\alpha$	$\frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) + \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{J}{4}$	0	0	0
$\alpha\beta$	0	$\frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) - \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) - \frac{J}{4}$	$J/2$	0
$\beta\alpha$	0	$J/2$	$-\frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) + \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) - \frac{J}{4}$	0
$\beta\beta$	0	0	0	$-\frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) - \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{J}{4}$

Tandis que $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont les fonctions propres correspondant respectivement aux états stationnaires $F_z = +1$ et $F_z = -1$, les fonctions propres correspondant à $F_z = 0$ doivent être recherchées comme combinaisons linéaires de $\alpha\beta$ et de $\beta\alpha$: $\Phi = c_1 \alpha\beta + c_2 \beta\alpha$. Il y a mélange de ces deux fonctions. Les valeurs propres de l'énergie s'obtenant comme solutions de l'équation séculaire. En effet :

$$\Phi_k = c_{1k} \alpha\beta + c_{2k} \beta\alpha$$

et on doit avoir :

$$\mathcal{H}' |\Phi_k\rangle = E_k |\Phi_k\rangle$$

$|\Phi_k\rangle$ se représentant dans le système des fonctions $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ sous une forme matricielle par un vecteur colonne et $\mathcal{H}'$ par une matrice carrée. On a :

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}'_{22} & \mathcal{H}'_{23} \\ \mathcal{H}'_{32} & \mathcal{H}'_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \end{bmatrix} = E_k \begin{bmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \end{bmatrix}$$

soit :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}'_{22} c_{1k} + \mathcal{H}'_{23} c_{2k} &= E_k c_{1k} \\ \mathcal{H}'_{32} c_{1k} + \mathcal{H}'_{33} c_{2k} &= E_k c_{2k} \end{aligned} \right\} \text{ou encore} \quad \left. \begin{aligned} (\mathcal{H}'_{22} - E_k) c_{1k} + \mathcal{H}'_{23} c_{2k} &= 0 \\ \mathcal{H}'_{32} c_{1k} + (\mathcal{H}'_{33} - E_k) c_{2k} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Ce système d'équations nous donne les coefficients c_{1k} et c_{2k} de l'équation aux valeurs propres à condition que le déterminant caractéristique soit nul :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}'_{22} - E_k & \mathcal{H}'_{23} \\ \mathcal{H}'_{32} & \mathcal{H}'_{33} - E_k \end{vmatrix} = 0$$

Cette équation est appelée équation séculaire. Elle détermine les deux valeurs que doit nécessairement prendre l'énergie.

Chacune de ces valeurs de l'énergie donne les coefficients c_{1k} et c_{2k} de la fonction d'onde correspondante.

Le problème est ainsi résolu. Pourtant, en vue de la programmation des spectres, nous reprendrons ce problème de la recherche des valeurs propres sous un autre aspect.

Toute matrice hermitique H peut être rendue diagonale par une transformation unitaire U :

$$H' = U^+ H U \quad (H' \text{ diagonal})$$

Les éléments de la matrice diagonalisée sont évidemment les valeurs propres de l'énergie ; quant à la transformation unitaire U , elle se réduit, dans le cas d'une matrice 2×2 à une rotation d'angle θ qui se représentera sous forme matricielle par S :

$$S = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ +\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

et puisque :

$$S^+ = S^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

on doit avoir :

$$S^+ H S = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{H}'_{22} & \mathcal{H}'_{23} \\ \mathcal{H}'_{32} & \mathcal{H}'_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & E_3 \end{bmatrix} \quad [1]$$

les vecteurs propres étant représentés par les vecteurs colonnes de S. Ceci revient à dire que les fonctions propres que nous recherchons s'écriront :

$$\begin{cases} \Phi_2 = \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) \\ \Phi_3 = -\sin \theta (\alpha\beta) + \cos \theta (\beta\alpha) \end{cases}$$

L'équation [1] nous donne immédiatement par identification :

$$\begin{aligned} E_2 &= \quad \quad \quad \mathbf{1}/4 \text{ J} + \text{C} \\ E_3 &= -\mathbf{1}/4 \text{ J} \quad - \text{C} \end{aligned}$$

Après avoir posé :

$$\begin{cases} c \cos 2\theta = \mathbf{1}/2 \nu_0 (\sigma_B - \sigma_A) \\ c \sin 2\theta = \mathbf{1}/2 \text{ J} \end{cases}$$

Sous l'effet d'un champ HF, les transitions correspondant à ces niveaux donnent :

TRANSITION	ÉNERGIE
3 $\rightarrow$ 1	$\mathbf{1}/2 \text{ J} + \text{C}$
4 $\rightarrow$ 2	$-\mathbf{1}/2 \text{ J} + \text{C}$
2 $\rightarrow$ 1	$\mathbf{1}/2 \text{ J} - \text{C}$
4 $\rightarrow$ 3	$-\mathbf{1}/2 \text{ J} - \text{C}$

Probabilités de transition dans le système AB.

$P_{2 \rightarrow 1}$ est proportionnelle à $\langle \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) | I_x(A) + I_x(B) | \alpha\alpha \rangle^2$
 $\langle \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) | \mathbf{1}/2 [I_+(A) + I_-(A)] + \mathbf{1}/2 [I_+(B) + I_-(B)] | \alpha\alpha \rangle^2$
 $\mathbf{1}/4 \langle \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) | \beta\alpha + \alpha\beta \rangle^2 = \mathbf{1}/4 (\cos \theta + \sin \theta)^2 = \mathbf{1}/4 (1 + \sin 2\theta)$

Les intensités relatives pour les quatre transitions permises seront :

TRANSITION	INTENSITÉ
3 $\rightarrow$ 1	$1 - \sin 2\theta$
4 $\rightarrow$ 2	$1 + \sin 2\theta$
2 $\rightarrow$ 1	$1 + \sin 2\theta$
4 $\rightarrow$ 3	$1 - \sin 2\theta$

Retenons de ces résultats généraux — suivis du calcul complet d'un spectre AB — qu'il est théoriquement possible de calculer un spectre à partir des déplacements chimiques des différents noyaux et de leurs constantes d'interaction : le problème se ramène simplement à une diagonalisation de matrice. Réciproquement nous aurons à déterminer à partir d'un spectre ces mêmes constantes pour les relier dans un stade ultérieur à des données moléculaires.

Nous allons appliquer ces résultats au spectre de deux noyaux (AB) (2), trois noyaux (ABX) et quatre noyaux (A_2X_2). Dans chacun de ces cas les résultats peuvent être explicités. Par contre nous

terminerons en étudiant un système de six noyaux pour lequel nous devrons avoir recours à une calculatrice électronique.

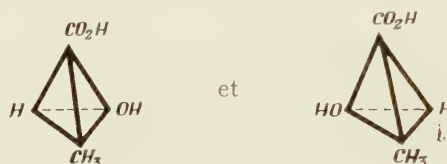
Les spectres examinés sont ceux de dérivés dioxaniques aussi nous semble-t-il indispensable de faire préalablement une mise au point concernant « le problème des conformations en chimie structurale ».

2. ISOMÈRES DE CONFIGURATION ET ISOMÈRES DE CONFORMATION

Configuration.

On entend par configuration l'arrangement des atomes dans l'espace autour d'un centre de dissymétrie ou autour d'une partie rigide de la molécule (3).

C'est ainsi qu'à un carbone asymétrique peuvent correspondre deux molécules dont la structure est identique mais dont les configurations sont différentes : on a ainsi deux acides lactiques :

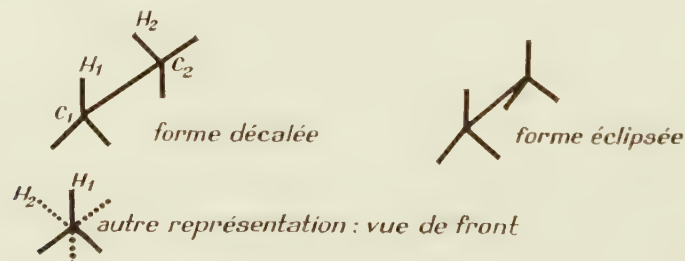


Le concept de configuration est lié à l'architecture de la molécule qui se représente par une formule à trois dimensions.

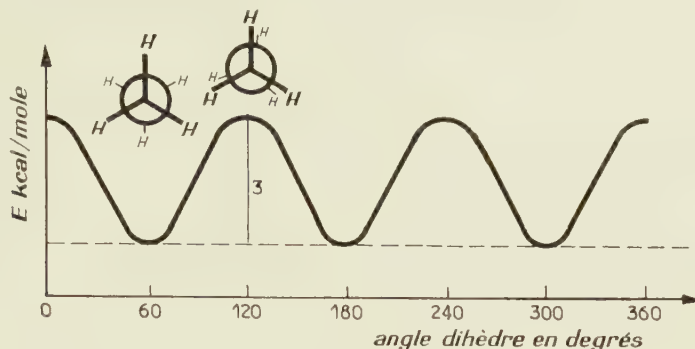
Conformation.

On sait que les dérivés portant des doubles liaisons peuvent exister, soit comme isomères cis, soit comme isomères trans, la libre rotation autour de la double liaison étant empêchée. Par contre dans les dérivés saturés non cycliques on ne parle pas habituellement d'une telle isomérie : en général il y a rotation rapide autour de la liaison C — C et ce n'est que lorsqu'il existe un empêchement à cette libre rotation que l'on peut escompter séparer des isomères.

Pourtant, même dans le cas de l'éthane des mesures d'entropie et d'enthalpie ont montré que l'accord avec la mécanique statistique nécessitait l'introduction d'une barrière d'environ 3 kcal/mole à la libre rotation autour de la liaison C — C. Cette barrière semble due au fait que lorsque les groupes méthyle tournent l'un par rapport à l'autre, leurs atomes d'hydrogène sont tour à tour en position éclipsée et en position décalée :



L'énergie potentielle varie avec l'angle dièdre que font les plans $H_1C_1C_2$ et $H_2C_2C_1$ — aussi appelé angle de torsion — suivant la figure :



Énergie de l'éthane en fonction de l'angle de torsion.

Le terme conformation est utilisé pour désigner l'un quelconque des arrangements momentanés possibles — il en existe une infinité — résultant de la rotation autour de la liaison simple. Chaque point de la courbe précédente correspond à une conformation de l'éthane. Parmi celles-ci, seules les conformations correspondant au minimum de l'énergie potentielle sont stables. Dans le cas de l'éthane il y a trois conformations également probables.

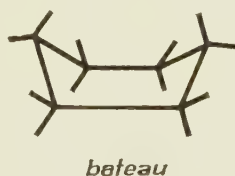
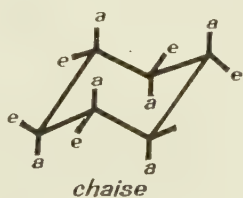
La courbe de l'énergie potentielle du butane présente aussi trois minima, on a donc trois isomères de conformation, ou conformères ; cependant un des minima étant plus accusé que les deux autres, il lui correspond un conformère plus stable — appelé ici dérivé trans :



Dérivé le plus stable :
« trans » ou « anti ».

Forme des cycles à six atomes.

On peut pour le cyclohexane — ce sera aussi le cas du dioxanne — construire des modèles non plans dans lesquels les angles de valence de tous les atomes de carbone valent les $109^{\circ} 28'$ qui correspondent à l'absence de contraintes. Certains de ces modèles sont rigides, ils ont la forme « chaise » tandis que d'autres formes mobiles sont désignées sous le nom de « bateau ».



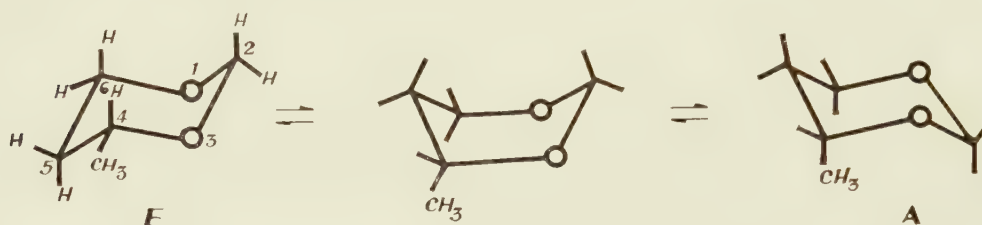
Le diagramme d'énergie du cyclohexane montre qu'à la forme chaise correspond un minimum

d'énergie beaucoup plus accusé que pour les formes bateau : non seulement la forme chaise est exempte de contraintes mais de plus dans cette forme aucune liaison ne se trouve en position éclipée. Aussi la plupart des molécules se trouveront-elles dans la forme chaise.

1. Un conformère privilégié.

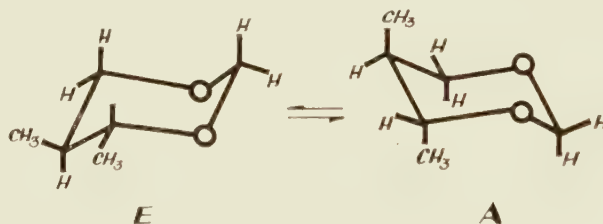
Dans une forme chaise on distingue les liaisons axiales, dirigées vers le haut et le bas, des liaisons équatoriales, grossièrement situées dans le plan.

Pour le méthyl-4-dioxanne-1,3 (28) deux conformères sont possibles : le dérivé dans lequel le méthyle est équatorial d'une part, celui dans lequel le substituant est axial d'autre part. Le passage d'une forme à l'autre peut d'ailleurs se faire en passant intermédiairement par la forme bateau sans que les liaisons ne soient jamais rompues.

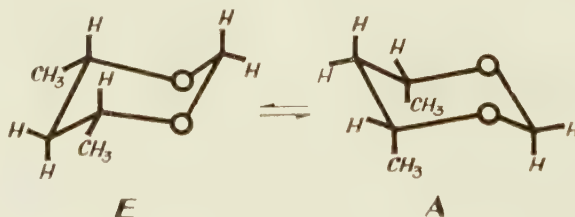


Toutefois, la forme bateau n'existe qu'intermédiairement en très faible concentration. Des deux formes chaise possibles, c'est la forme E qui est prépondérante : la forme A avec méthyle axial est beaucoup moins stable par suite des interactions entre le substituant et les deux protons axiaux situés du même côté.

Pour les mêmes raisons, dans le diméthyl-4,5-dioxane-1,3 *trans* le conformère dont les 2CH₃ sont équatoriaux sera beaucoup plus stable que le conformère diaxial :



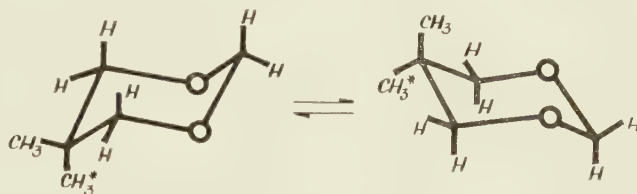
Autre exemple de diméthyl-4,6-dioxanne-1,3 :



Dans tous ces dérivés le composé se trouve presque exclusivement dans la forme E aussi peut-on parler de protons axiaux et de protons équatoriaux, mesurer leurs déplacements chimiques, et leurs constantes d'interaction. En particulier les protons en position 2 ne sont pas équivalents ; ils présentent un couplage de type AB avec un δ_{axial} et un $\delta_{équatorial}$.

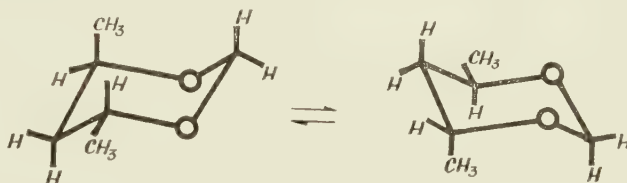
2. Deux conformères également probables.

Le dioxanne-1,3, le diméthyl-5,5-dioxanne-1,3, le diméthyl-4,4-dioxanne-1,3 peuvent se présenter sous deux conformations de même énergie et de ce fait également probables :



Par suite de la faible barrière de potentiel qui les sépare, ces deux formes sont en équilibre dynamique avec passage rapide d'une forme dans l'autre.

Un autre exemple qui sera étudié nous est apporté par le diméthyl-4,6-dioxanne-1,3-*cis* :

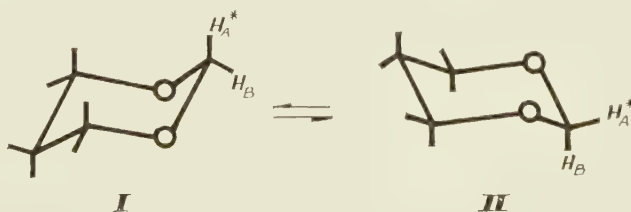


Les protons en position 2 sont rendus chimiquement équivalents par échange ; ils donnent lieu à une résonance unique dont le déplacement chimique δ_{moyen} a pour valeur :

$$\delta_{moyen} = 1/2 (\delta_{axial} + \delta_{équatorial})$$

Il semble, comme nous le verrons, qu'il y ait lieu de considérer en dehors de ces deux situations extrêmes des produits pour lesquels l'équilibre est particulièrement déplacé en faveur de l'un des conformères.

Si x est la fraction molaire du conformère I, $1-x$ la fraction molaire du conformère II :



nous aurons pour H_A un déplacement chimique :

$$\delta_{H_A} = x \delta_{axial} + (1-x) \delta_{équatorial}$$

et pour H_B :

$$\delta_{H_B} = x \delta_{équatorial} + (1-x) \delta_{axial}$$

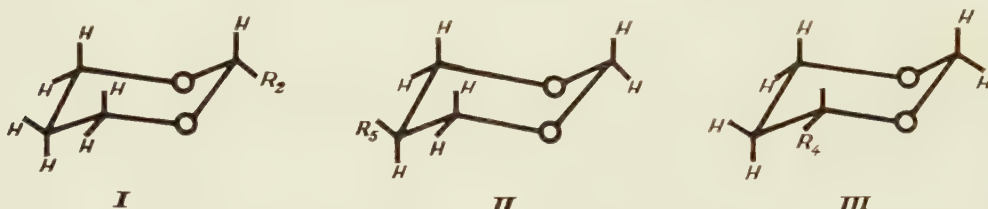
Suivant le taux des deux conformères en présence le déplacement chimique entre H_A et H_B variera entre la valeur observée pour un conformère privilégié ($x = 0$) et la valeur zéro qui correspond à l'équilibre parfait ($x = 0,5$). La résonance du groupe $-O-CH_2-O-$ sera donc particulièrement intéressante pour situer cet équilibre.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1. Un conformère privilégié.

3.1.1. Dérivés monosubstitués.

La substitution peut s'opérer en 2, 4 ou 5 et on doit s'attendre à un équilibre déplacé en faveur du conformère chez lequel le substituant est en position équatoriale. Les dérivés correspondants auront pour formule :



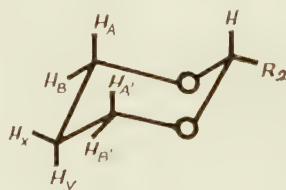
Dans les dérivés II et III les protons équatoriaux et axiaux en position 2 sont différenciés ; ils donnent lieu à un spectre de type AB présentant à 60 Mc l'allure suivante :



On trouvera dans les tableaux qui suivent les constantes δ_{AB} et J_{AB} correspondantes.

a) Substitution en 2.

Les composés correspondants ont pour formule générale :



Nous disposons en fait d'un seul dérivé pour lequel $R_2 = \text{CH}_3$.

Nous n'avons pas effectué pour ce composé une analyse détaillée du spectre qui est du type AA'BB'XY, mais il faut retenir de ce spectre le déplacement chimique correspondant à H_2 :

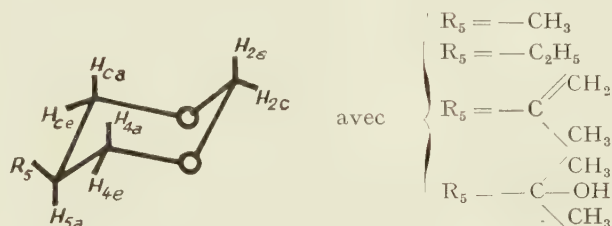
Le substituant étant certainement en position équatoriale, le proton H_2 est axial. Le pointé de sa résonance, un quadruplet, nous donne le déplacement chimique du proton axial en 2.

La comparaison avec les spectres des autres dérivés dioxanniques permet d'affirmer que **le proton axial A résonne pour une valeur du champ plus grande que le proton équatorial E**.

Il est aussi à remarquer que dans tous les dérivés examinés la résonance du proton axial est beaucoup plus fine que celle du proton équatorial. Ceci est conforme à la théorie des interactions à distance.

b) Substitution en 5.

Ces dérivés ont pour formule générale :



Les spectres correspondants sont particulièrement faciles à interpréter puisque les deux protons en 2 donnent un spectre AB tandis que les protons en 4 — comme les protons en 6 — donnent avec H_{5a} un spectre du type ABX. On s'intéressera :

- au déplacement chimique de H_{2a} et H_{2e} et à leur constante d'interaction J_{gem2} ;
- au déplacement chimique entre H_{4a} et H_{4e} , le même qu'entre H_{6a} et H_{6e} ;
- aux constantes de couplage :

$$J_{gem4} = J_{gem6}$$

$$J_{5a-4a} = J_{5a-6a}$$

$$J_{5a-4e} = J_{5a-6e}$$

R	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{gem2} $ (cps)	$\delta_{4a \rightarrow 4e}$ (cps)	$ J_{gem4} $ $= J_{gem6} $ (cps)	$ J_{5a-4a} $ $= J_{5a-6a} $ (cps)	$ J_{5a-4e} $ $= J_{5a-6e} $ (cps)	δ_{CH_3} p. p. m. TMS. O
$-\text{CH}_3$	$19,1 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$40,2 \pm 0,2$				0,77
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$18,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$40,2 \pm 0,2$				
$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	$18,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$24,7 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,1$	
$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	$22,6 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$32,9 \pm 0,2$				

Remarques :

1) Les protons axiaux quelle que soit leur position résonnent plus haut que leurs homologues équatoriaux ;

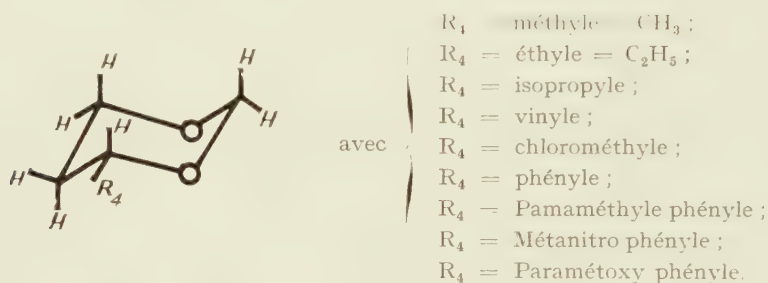
2) A la précision des mesures toutes les constantes d'interaction sont constantes dans les différents produits ;

3) $\delta_{4a \rightarrow 4e}$ varie suivant le substituant porté par C_5 ce qui n'est pas étonnant.

Par contre alors que $\delta_{2a \rightarrow 2e}$ est constant dans les trois premiers produits, il est plus surprenant de le voir augmenter notablement dans l'isopropényl-dioxanne. A cela une explication semble pouvoir être donnée qui sera reprise par la suite : s'il est toujours vrai que le substituant R_5 déplace l'équilibre en faveur du conformère avec R_5 équatorial, ce phénomène est encore plus marqué pour l'isopropényl plus « encombrant » que les deux autres radicaux.

c) Substitution en 4.

Les différents produits examinés répondent à la formule générale :



Pour tous ces dérivés la constante de couplage $[J_{gem2}]$ est remarquablement constante et égale à 6 cps.

Le déplacement chimique qui sépare les protons en position 2 varie assez peu quoique un peu plus grand dans les dérivés aromatiques ainsi que le montre le tableau suivant.

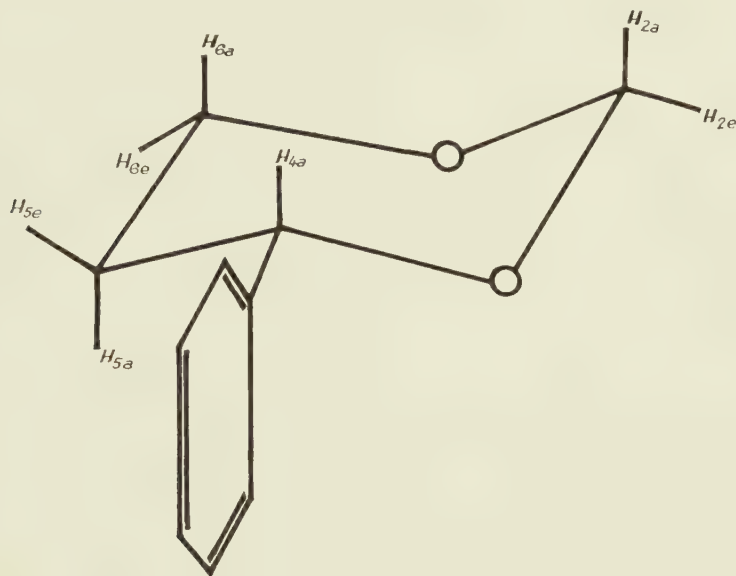
R	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{gem2} $ (cps)	δ_{CH_3} p. p. m. TMS. O
$-CH_3$	$19,6 \pm 0,2$		
$-C_2H_5$	19,6		
$-CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	21,3		
$-CH \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}$	18,3		
$-CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ Cl \end{smallmatrix}$	20,3	6,0	
$-?$	21,6		
$-\phi - NO_2$	21,3		
$-\phi - CH_3$	21,3		
$-\phi - O - CH_3$	20,1		

Il est à remarquer que le noyau aromatique a déplacé de la même façon — 0,2 p. p. m. vers les champs faibles — les deux résonances des protons en position 2.

Examinons certaines caractéristiques des spectres les plus simples, ceux des dérivés aromatiques.

Le noyau aromatique par son « effet de cycle » déplace la résonance du proton H_{4a} vers les champs faibles et le rend ainsi facile à identifier. Ceci tend à prouver que le cycle aromatique et H_{4a} sont dans un même plan.

Le plan du cycle dioxannique est donc perpendiculaire au plan du cycle aromatique.

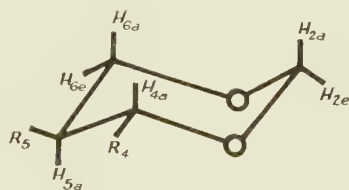


On peut, grâce à cette caractéristique déterminer les constantes J :

J	J_{4a-5a}	J_{5e-4a}	J_{5e-6a}	J_{5a-6a}
$R_4 = -\varphi - X$	$10,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$11 \pm 0,2$

3.1.2. Dérivés disubstitués-4,5-*trans*.

Ces produits répondent à la formule générale :



En effet, comme nous l'avons remarqué le conformère diaxial ne peut exister qu'en très faible quantité.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

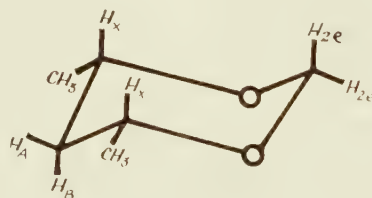
R_2	R_4	R_5	$\delta_{2e \rightarrow 2a}$ (cps)	$ J_{gem,2} $ (cps)	$\delta_{6a \rightarrow 6e}$ (cps)	$ J_{gem,6} $ (cps)	$ J_{5a-6a} $ (cps)	$ J_{5a-6e} $ (cps)	$ J_{6a-4a} $ (cps)	$\delta_{(CH_3)5}$ (p. p. m.)	$\delta_{(CH_3)4}$ (p. p. m.)
	CH ₃	CH ₃	22,2 ± 0,2	6,0	43,5 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,5 ± 0,5	0,70 ± 0,02	1,17
	φ	CH ₃	23,5 ± 0,3	6,0	41 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,3 ± 0,3	0,57 ± 0,02	
	φ-O-CH ₃	CH ₃	23,5 ± 0,3	6,0	41 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,3 ± 0,3	0,50	
	φ-NO ₂	CH ₃	23,5 ± 0,3	6,0	41 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,3 ± 0,3	0,60	
	φ-Cl	CH ₃	23,5 ± 0,3	6,0	41 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,3 ± 0,3	0,54	
iso-butyl	CH ₃	CH ₃		6,0	43,5 ± 1	11,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	4,5 ± 0,2	9,5 ± 0,5	0,70	

Nous avons figuré dans ce tableau le diméthyl-4,5-isobutyl-2-dioxanne-1,3-*trans*, absolument analogue au diméthyl-4,5-dioxanne-*trans*. Le proton H_{2a} qui figure dans ce produit se trouve bien là où nous avons situé les protons H₂ axiaux.

A noter que les groupements méthyle équatoriaux en position 5 résonnent pour une valeur très élevée du champ, ce phénomène étant encore plus accusé pour les dérivés phénylés par suite de l'effet de cycle déjà signalé.

3.1.3. Dérivés disubstitués-4,6-*trans*.

Le diméthyl-4,6-dioxanne-1,3-*trans* constitue un nouvel exemple dans lequel le conformère équatorial sera certainement plus stable que le conformère diaxial ; il a pour formule :



Des impuretés ne nous ont malheureusement pas permis d'étudier la partie AB de ce spectre avec la précision désirée.

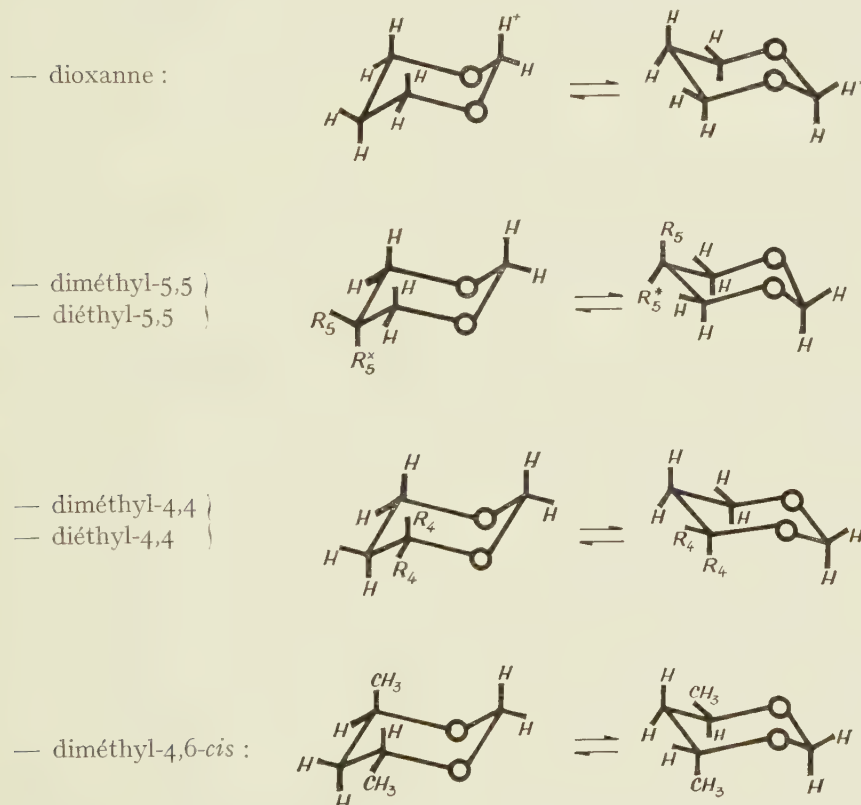
Nous nous bornerons à donner les paramètres $\delta_{2a \rightarrow 2e}$ et $|J_{gem,2}|$ ainsi que le déplacement chimique du groupement méthyle :

R_4	R_5	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{gem2} $ (cps)	$(\delta_{(CH_3)_4})$ (p. p. m. TMS. O)
CH_3	CH_3	19,5	6,0	1,17

3.2. Deux conformères également probables.

Les différents composés qui viennent d'être étudiés avaient une propriété commune : l'équilibre entre les deux conformères était très fortement déplacé en faveur de l'un des conformères, équatorial dans les monosubstitués, diéquatorial dans les disubstitués.

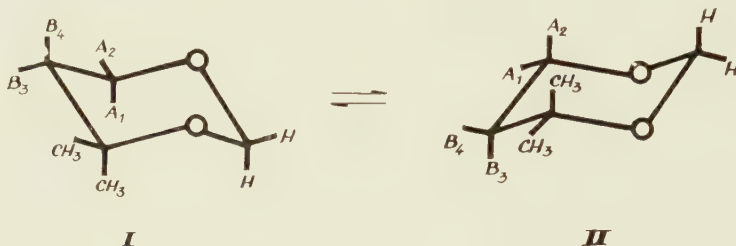
Nous allons envisager maintenant à l'opposé les composés en équilibre dynamique entre deux conformations également probables. C'est le cas des :



Le spectre des disubstitués en 5 ne présentant pas d'intérêt (une raie pour $O - CH_2 - O$ et une pour $O - CH_2 - C$) nous étudierons tour à tour le diméthyl-4,4-dioxanne dont le spectre se calcule directement, puis le dioxanne pour lequel il a fallu utiliser les techniques de programmation.

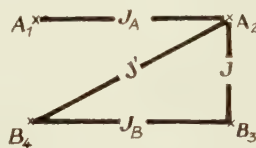
3.2.1. Diméthyl-4,4-dioxanne-1,3.

L'échange entre les deux conformations chaise rend chimiquement équivalents les protons en 2 ainsi que ceux en 4 et ceux en 5. De la même façon les deux groupements méthyle sont aussi rendus équivalents.



Il convient toutefois de noter que les protons A_1 et A_2 d'une part et les protons B_1 et B_2 d'autre part, ne sont pas rendus magnétiquement équivalents par échange. Le spectre observé sera du type A_2B_2 suivant la notation de POPLÉ, BERNSTEIN et SCHNEIDER.

Les différents couplages mis en jeu sont les suivants :



— $J_A = J_{A_1A_2}$ est la valeur moyenne de la constante de couplage entre les protons A dans les conformations I et II. La symétrie laisse cette constante inchangée pour les deux conformères, J_A désigne cette valeur commune ;

— $J_B = J_{B_3B_4}$ est de la même façon la constante de couplage entre protons gem en position 5 ;

— $J' = J_{A_2B_4}$. Le couplage entre ces deux protons est équatorial-axial dans la conformation I, axial-axial dans la conformation II :

$$J_{A_2B_4} = \frac{1}{2} J_{6e5a} + \frac{1}{2} J_{6a5e}$$

— $J = J_{A_2B_3}$. Dans la conformation I ce couplage est équatorial-équatorial, il est axial-axial dans la conformation II :

$$J_{A_2B_3} = J = \frac{1}{2} (J_{6e5e} + J_{6a5a})$$

Le déplacement chimique entre les protons A et B est d'environ 135 cps à 60 Mc ; nous sommes pratiquement dans le cas d'un spectre A_2X_2 . Toutefois l'absence de symétrie que présente le spectre dans sa partie A, tout comme dans sa partie B évidemment, montre que pour une analyse plus détaillée il conviendrait d'envisager le cas A_2B_2 .

La partie B du spectre qui n'est pas montrée sur la figure est symétrique de la partie A du spectre par rapport à $\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$.

Suivant le calcul de POPLE, BERNSTEIN et SCHNEIDER (2) (4), définissons les quantités suivantes :

$$\begin{aligned} K &= J_A + J_B & L &= J - J' \\ M &= J_A - J_B & N &= J + J' \end{aligned}$$

On choisira comme fonctions de base des fonctions de symétrie qui seront soit symétriques (s), soit antisymétriques (a) par rapport au plan de symétrie.

Dans le système de ces fonctions de base les éléments de l'hamiltonien pour un système de quatre noyaux du type A_2B_2 , s'écriront facilement à partir des règles déjà énoncées. On les trouvera dans le tableau suivant.

FONCTION	A	B	ÉLÉMENTS DIAGONAUX	ÉLÉMENTS NON DIAGONAUX
s_2	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	$v_A + v_B + 1/2 N$	
$1 s_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	v_B	$\langle 1 s_1 \mathcal{H} 2 s_1 \rangle = 1/2 N$
$2 s_1$	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	v_A	
$1 s_0$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$-v_A + v_B - 1/2 N$	$\langle 1 s_0 \mathcal{H} 2 s_0 \rangle = 0$ $\langle 2 s_0 \mathcal{H} 3 s_0 \rangle = 1/2 L$ $\langle 1 s_0 \mathcal{H} 3 s_0 \rangle = -1/2 L$ $\langle 2 s_0 \mathcal{H} 4 s_0 \rangle = 1/2 N$ $\langle 1 s_0 \mathcal{H} 4 s_0 \rangle = 1/2 N$ $\langle 3 s_0 \mathcal{H} 4 s_0 \rangle = -1/2 L$
$2 s_0$	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$v_A - v_B - 1/2 N$	
$3 s_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-K$	
$4 s_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	
$1 s_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-v_B$	$\langle 1 s_{-1} \mathcal{H} 2 s_{-1} \rangle = 1/2 N$
$2 s_{-1}$	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-v_A$	
s_{-2}	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$v_A - v_B + 1/2 N$	
$1 a_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$v_B - 1/2 K - 1/2 M$	$\langle 1 a_1 \mathcal{H} 2 a_1 \rangle = -1/2 L$
$2 a_1$	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$v_A - 1/2 K + 1/2 M$	
$1 a_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-1/2 K + 1/2 M$	$\langle 1 a_0 \mathcal{H} 2 a_0 \rangle = -1/2 L$
$2 a_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-1/2 K - 1/2 M$	
$1 a_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-v_B - 1/2 K - 1/2 M$	$\langle 1 a_{-1} \mathcal{H} 2 a_{-1} \rangle = -1/2 L$
$2 a_{-1}$	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-v_A - 1/2 K + 1/2 M$	

La détermination des niveaux d'énergie nécessite la résolution d'une équation séculaire d'ordre 4 qui apparaît pour l'état s_0 . Aussi n'est-il pas possible dans le cas général d'explicitier les niveaux d'énergie correspondants.

Par contre, si le déplacement chimique entre les noyaux A et B est important — c'est le cas pour le composé envisagé à 60 Mc — un grand nombre de fonctions de base qui se mélangeaient ne le font plus : seules se mélangent les fonctions $3s_0$ avec $4s_0$ et $1a_0$ avec $2a_0$.

Les valeurs propres de l'énergie s'obtiendront en diagonalisant les deux soumatrices à deux lignes et deux colonnes correspondantes. Désignons par $3s'_0$, $4s'_0$ et $1a'_0$, $2a'_0$ les fonctions d'onde correspondantes.

Le calcul, qui est immédiat, est facilité en posant :

$$\begin{aligned}\cos 2\theta_s &= K/(K^2 + L^2)^{1/2} & \cos 2\theta_a &= M/(M^2 + L^2)^{1/2} \\ \sin 2\theta_s &= L/(K^2 + L^2)^{1/2} & \sin 2\theta_a &= L/(M^2 + L^2)^{1/2}\end{aligned}$$

On obtient pour les énergies et pour les fonctions d'onde :

ÉTAT	FONCTION D'ONDE	ÉNERGIE
$3s'_0$	$(3s_0) \cos \theta_s + (4s_0) \sin \theta_s$	$-1/2 K - 1/2 \sqrt{K^2 + L^2}$
$4s'_0$	$(-3s_0) \sin \theta_s + (4s_0) \cos \theta_s$	$-1/2 K + 1/2 \sqrt{K^2 + L^2}$
$1a'_0$	$(1a_0) \cos \theta_a - (2a_0) \sin \theta_a$	$-1/2 K + 1/2 \sqrt{M^2 + L^2}$
$2a'_0$	$(1a_0) \sin \theta_a + (2a_0) \cos \theta_a$	$-1/2 K - 1/2 \sqrt{M^2 + L^2}$

Soit finalement douze transitions possibles qui sont les suivantes :

TRANSITION	ÉNERGIE RELATIVE A ν_A	INTENSITÉ RELATIVE
1. $1s_1 \rightarrow s_2$	$1/2 N$	1
2. $1s_0 \rightarrow 1s_1$	$1/2 N$	1
3. $s_{-2} \rightarrow 1s_{-1}$	$-1/2 N$	1
4. $1s_{-1} \rightarrow 2s_0$	$-1/2 N$	1
5. $3s'_0 \rightarrow 2s_1$	$1/2 K - 1/2 (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s \approx 0$
6. $2s_{-1} \rightarrow 4s'_0$	$-1/2 K + 1/2 (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s \approx 1$
7. $4s'_0 \rightarrow 2s_1$	$1/2 K - 1/2 (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s \approx 1$
8. $2s_{-1} \rightarrow 3s'_0$	$-1/2 K + 1/2 (K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s \approx 0$
9. $2a'_0 \rightarrow 2a_1$	$1/2 M + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a \approx 1/4$
10. $2a_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$-1/2 M + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a \approx 3/4$
11. $1a'_0 \rightarrow 2a_1$	$1/2 M + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a \approx 3/4$
12. $2a_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$-1/2 M + 1/2 (M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a \approx 1/4$

Le spectre observé présente l'allure suivante :

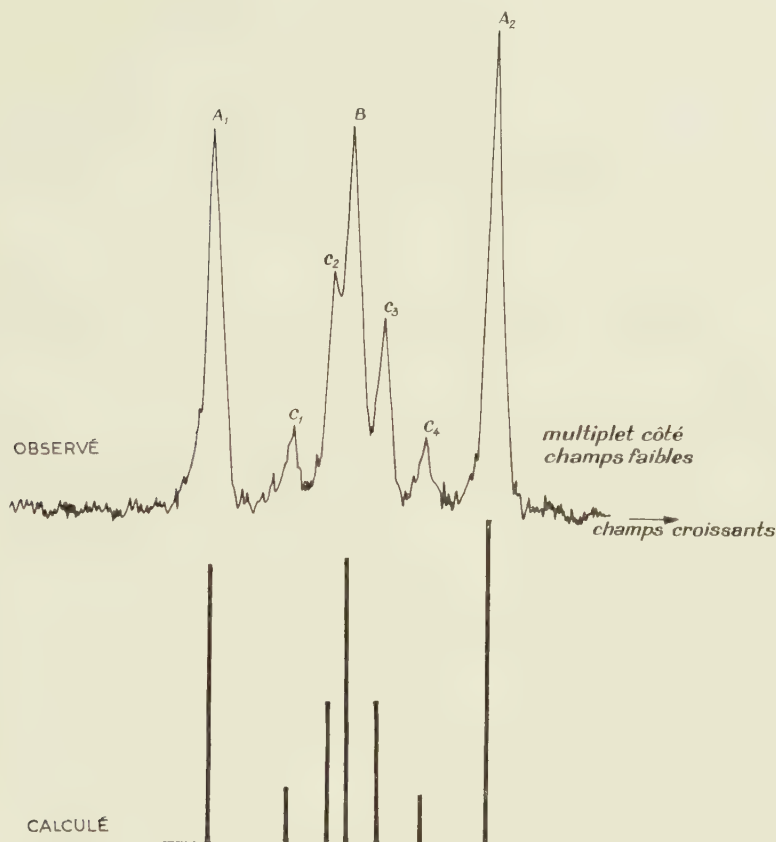


FIG. 1. — Spectre à 60 Mc de la partie $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$ du diméthyl-4,4, dioxanne-1,3.

Désignation des raies de ce spectre.

1) Nous appellerons A les raies correspondant aux transitions 1, 2, 3 et 4. Entre les raies A_1 et A_2 nous avons :

$$N = |J + J'| = 10,64 \text{ cps}$$

2) Les raies 5 et 8 ont une intensité pratiquement nulle. Raies B.

3) Les transitions 6 et 7 toutes deux d'intensité unité donnent lieu à la raie centrale B.

4) Les transitions 9, 10, 11 et 12 correspondent à des transitions entre fonctions de spin anti-symétriques. Nous les avons désignées par C, elles correspondent au quartet M.

L'attribution des raies B aux transitions K (5, 6, 7 et 8) et des raies C aux transitions M (9, 10, 11 et 12) a été fait de préférence au choix inverse en s'appuyant sur les valeurs des différentes constantes fournies par les dérivés stables.

Valeurs obtenues à partir de ce spectre.

Entre A_1 et A_2 :

$$|J + J'| = 10,64 \text{ cps}$$

Entre C_1 et C_2 :

$$|J_A - J_B| = M = 1,60 \text{ cps}$$

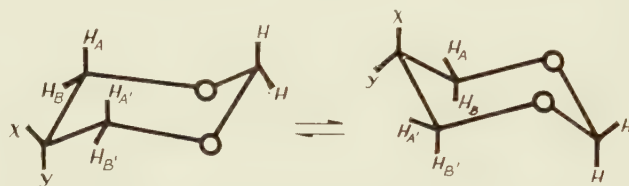
Entre C_1 et C_3 :

$$(M^2 + L^2)^{1/2} = 3,40 \text{ cps}$$

Le spectre du dioxanne-1,3 étudié grâce aux techniques de programmation conduit de son côté à la détermination de ces mêmes grandeurs aussi attendrons-nous d'avoir effectué cette étude pour interpréter l'ensemble des résultats obtenus.

3.2.2. Dioxanne-1,3.

Le dioxanne se trouve lui aussi en équilibre dynamique entre deux conformations également probables :



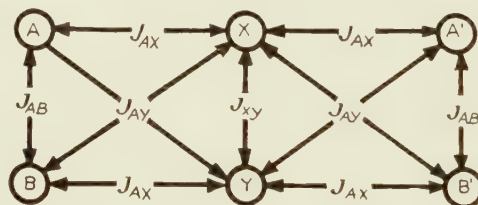
L'échange rapide entre ces deux formes donne à deux protons portés par le même carbone même déplacement chimique.

Par suite de la symétrie de la molécule les protons portés par C_4 et C_6 ont même déplacement chimique et les constantes de couplage J_{AB} et $J_{A'B'}$ sont égales.

$$J_{AX} = J_{BY} = J_{A'X} = J_{B'Y} = 1/2 (J_{5a-6e} + J_{5e-6a})$$

$$J_{AY} = J_{BX} = J_{A'Y} = J_{B'X} = 1/2 (J_{5a-6a} + J_{5e-6e})$$

Le système des six protons interagissant peut être représenté schématiquement de la façon suivante :



Pour le calcul de ce spectre nous avons utilisé les programmes Fortran pour machine à calculer IBM 7090 de SWALEN et REILLY (5) NMREN 2 (*Nuclear Magnetic Resonance Energy levels*) et NMRIT (*Nuclear Magnetic Resonance Iteration*). Nous allons donner brièvement le principe de ces calculs.

a) Caractérisation des différentes raies de résonance.

Le premier problème qui se pose est de faire correspondre à chacune des résonances observées un niveau d'énergie de départ et un niveau d'arrivée pris parmi les soixante-quatre niveaux d'énergie possibles.

Pour cela nous allons donner aux deux constantes qui interviennent les valeurs tirées du spectre et aux quatre constantes J des valeurs vraisemblables que nous obtiendrons à partir des différents dérivés dioxanniques déjà étudiés.

Les « valeurs d'essai » retenues sont les suivantes :

$$\begin{array}{l}
 J_{AB} = -11 \text{ cps} \\
 J_{XY} = -12,5 \text{ cps} \\
 J_{BY} = J_{AX} = 3,8 \text{ cps} \\
 J_{AY} = J_{BX} = 6,9 \text{ cps} \\
 \delta_A = \delta_B = 228,4 \text{ cps} \\
 \delta_X = \delta_Y = 100,4 \text{ cps}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 \text{d'autre part}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 J_{AA'} = 0 \\
 J_{BB'} = 0 \\
 J_{AB'} = 0 \\
 J_{A'B} = 0
 \end{array} \right.$$

Ces valeurs étant données, on connaît les éléments de l'hamiltonien correspondant dans le système des fonctions de base $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha, \alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta, \dots$. Cet hamiltonien y sera représenté par une matrice à soixante-quatre lignes et soixante-quatre colonnes que la calculatrice va diagonaliser.

La diagonalisation de H_{essai} se fait à l'aide d'une matrice S dont les colonnes constituent la représentation matricielle des fonctions propres correspondantes ; les éléments λ de la matrice diagonale obtenue Λ donnant les valeurs propres de l'énergie des soixante-quatre niveaux d'essai. Entre ces niveaux la calculatrice prévoit cent trois transitions visibles vérifiant $\Delta F_z = 1$:

$$S^{-1}H_{\text{essai}}S = \Lambda$$

Si les valeurs données aux paramètres δ et J étaient « les bonnes valeurs » nous serions maintenant en possession des « bonnes valeurs de l'énergie » et des fréquences de transition. Malheureusement ce ne sera jamais rigoureusement le cas et ces valeurs d'essai devront être retouchées grâce à une méthode itérative.

Néanmoins ce calcul préliminaire nous permet de faire correspondre à chaque raie les niveaux de départ et d'arrivée par simple comparaison des « transitions prévues » et des « transitions observées ».

NIVEAUX D'ÉNERGIE CALCULÉE À PARTIR DE L'HAMILTONIEN D'ESSAI.

NUMÉRO DU NIVEAU	ÉNERGIE	NUMÉRO DU NIVEAU	ÉNERGIE	NUMÉRO DU NIVEAU	ÉNERGIE
1	559,27499	23	125,32221	45	— 97,78438
2	460,71366	24	125,27784	46	— 108,35052
3	448,63994	25	114,74309	47	— 108,78074
4	336,52497	26	114,28220	48	— 109,00982
5	336,48628	27	26,06900	49	— 213,43672
6	325,52496	28	16,56765	50	— 213,45934
7	325,05999	29	14,86688	51	— 223,57052
8	337,60873	30	11,88426	52	— 223,68607
9	243,39479	31	5,35520	53	— 227,10764
10	243,38629	32	3,88400	54	— 227,22004
11	233,38310	33	3,87299	55	— 237,35747
12	233,26603	34	2,34535	56	— 237,37395
13	230,02721	35	0,67099	57	— 376,16922
14	229,90704	36	— 8,64051	58	— 321,03854
15	219,90403	37	— 8,64437	59	— 321,07497
16	219,84430	38	— 8,86926	60	— 331,64705
17	113,73791	39	— 131,20718	61	— 332,07497
18	102,53478	40	— 131,24039	62	— 452,96141
19	102,53170	41	— 142,20470	63	— 465,85288
20	91,76450	42	— 142,63523	64	— 555,12498
21	91,53461	43	— 86,98697		
22	91,09961	44	— 97,78122		

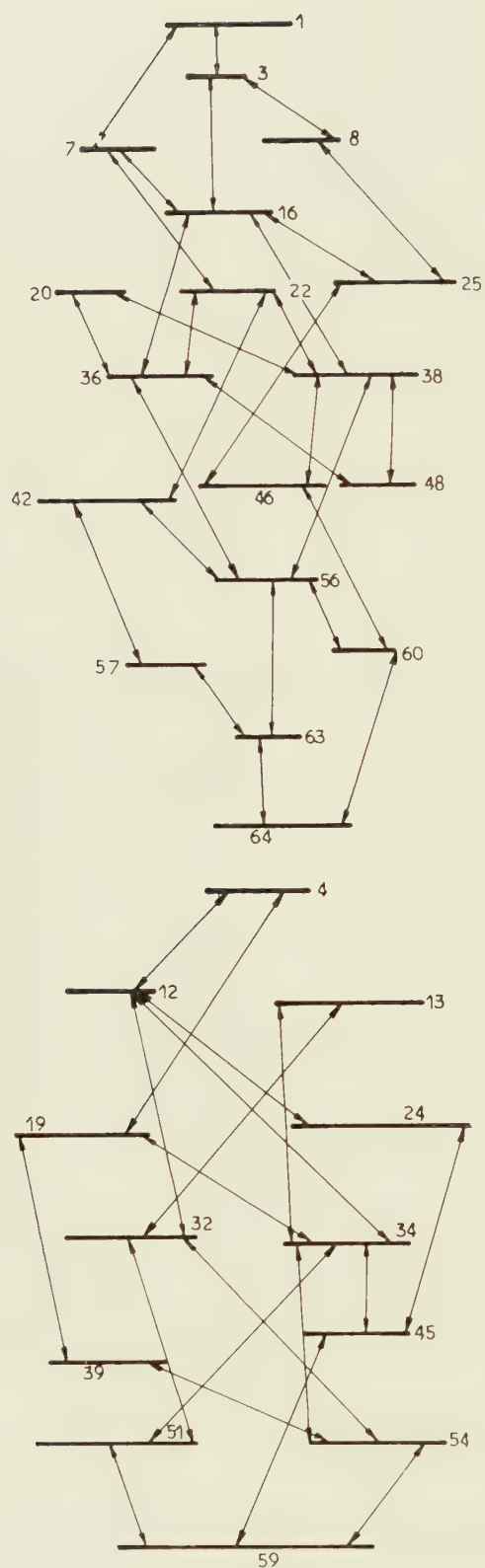
La calculatrice nous donne également les transitions correspondantes (avec leurs intensités) que nous porterons dans un deuxième tableau. En regard de ces « transitions prévues » nous placerons les « transitions effectivement observées » sur le spectre (évidemment moins nombreuses). Grâce à cette opération nous avons pu mettre en face de chaque raie du spectre les numéros des niveaux d'énergie qui lui correspondent. Nous serons en mesure maintenant de tracer un diagramme des énergies.

RAIE	TRANSITION	FRÉQUENCE CALCULÉE	OBSERVÉE	INTENSITÉ CALCULÉE
1	63 — 64 A	89,272		1,687
2	57 — 63 A	89,684	90,0	1,703
3	39 — 51 B	92,363		0,471
4	40 — 52 C	92,446		0,445
5	54 — 59 B	93,855		1,325
6	53 — 58 C	93,931	94,46	1,355
7	56 — 60 A	94,273		1,805
8	55 — 61 E	94,717		1,822
9	42 — 56 A	94,739	95,10	1,821
10	41 — 55 E	95,153		1,837
11	40 — 53 C	95,867		1,396
12	39 — 54 B	96,013	96,12	1,372
13	17 — 28 D	97,170		0,606
14	18 — 31 C	97,180		0,594
15	52 — 58 C	97,352	97,60	0,477
16	51 — 59 B	97,504		0,509
17	35 — 44 C	98,452	98,68	1,314
18	30 — 43 D	98,871	99,28	1,330
19	38 — 46 A	99,481		1,473
20	36 — 46 A	99,710		0,478
21	22 — 36 A	99,740		0,475
22	22 — 38 A	99,969		1,488
23	34 — 45 B	100,130		1,973
24	37 — 47 E	100,136		1,988
25	38 — 48 A	100,141	100,60	0,478
26	21 — 37 E	100,179		1,900
27	19 — 34 B	100,186		1,976
28	36 — 48 A	100,369		1,513
29	20 — 36 A	100,405		1,517
30	20 — 38 A	100,634		0,479
31	17 — 30 D	101,854		1,304
32	18 — 35 C	101,864	102,0	1,386
33	5 — 11 C	103,103		0,653
34	31 — 44 C	103,136		0,652
35	4 — 12 B	103,259	103,4	0,627
36	28 — 43 D	103,555		0,670
37	14 — 23 C	104,585		1,466
38	13 — 24 B	104,749	104,6	1,500
39	16 — 25 A	105,101		2,136
40	7 — 16 A	105,216	105,2	2,138
41	6 — 15 E	105,621		2,161
42	15 — 26 E	105,622	105,6	2,164
43	4 — 13 B	106,498		1,540
44	5 — 14 C	106,579	106,6	1,513
45	12 — 24 B	107,988		0,677
46	11 — 23 C	108,061	108,2	0,710
47	1 — 3 A	110,635		2,354
48	3 — 8 A	111,931	110,9	2,378
49	8 — 25 A	222,866		4,378
50	24 — 45 B	223,062	223,0	2,178
				2,178

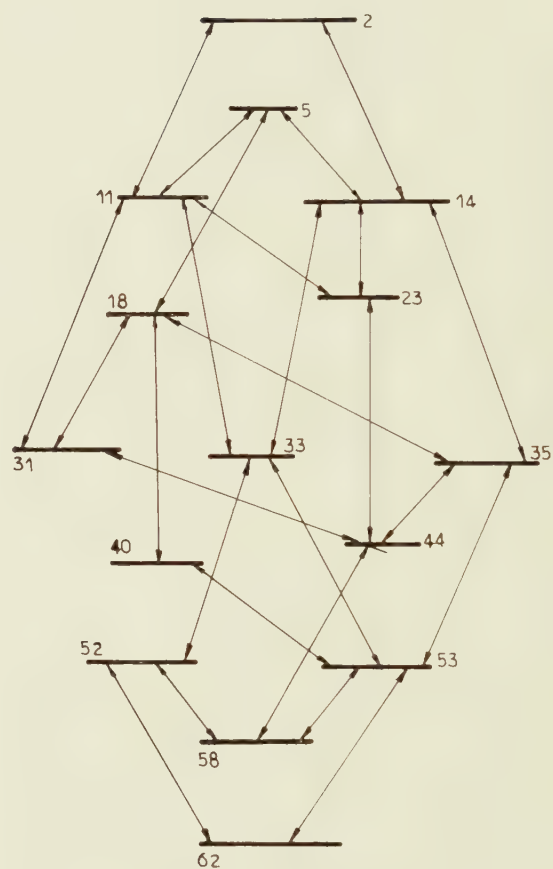
RAIE	TRANSITION	FRÉQUENCE CALCULÉE	OBSERVÉE	INTENSITÉ CALCULÉE
51	26 — 47 E	223,063		6,528
52	25 — 46 A	223,094		2,175
53	23 — 44 C	223,103		2,167
54	44 — 58 C	223,257	223,0	2,166
55	45 — 59 B	223,291		2,165
56	47 — 61 E	223,294		6,496
57	46 — 60 A	223,297		4,313
58	60 — 64 A	223,478		0,161
59	35 — 52 C	224,357		0,671
60	30 — 50 D	225,344		1,044
61	53 — 62 C	225,854		0,405
62	34 — 51 B	225,916	225,6	0,657
63	14 — 33 C	226,034		0,788
64	13 — 32 B	226,143		1,403
65	9 — 28 D	226,827	227,1	2,792
66	2 — 11 C	227,331		1,632
67	32 — 51 B	227,455	227,44	1,532
68	33 — 52 C	227,559		1,252
69	13 — 34 B	227,682		2,490
70	35 — 53 C	227,779	227,8	3,289
71	11 — 31 C	228,028		1,995
72	29 — 49 F	228,304		3,974
73	56 — 63 A	228,479		1,370
74	16 — 36 A	228,485		4,583
75	38 — 56 A	228,505		1,986
76	10 — 29 F	228,519		1,982
77	15 — 37 E	228,548	228,4	1,979
78	37 — 55 E	228,713		4,567
79	16 — 38 A	228,714		1,367
80	36 — 56 A	228,733		3,947
81	3 — 16 A	228,796		3,290
82	31 — 52 C	229,041		2,506
83	14 — 35 C	229,236		2,956
84	52 — 62 C	229,275		1,221
85	12 — 32 B	229,382	228,9	1,362
86	11 — 33 C	229,510		1,578
87	34 — 54 B	229,565		1,334
88	28 — 50 D	230,027	229,4	1,208
89	2 — 14 C	230,807		0,729
90	12 — 34 B	230,921	230,6	0,486
91	33 — 53 C	230,981		0,375
92	32 — 54 B	231,104		0,610
93	9 — 30 D	231,511		3,703
94	42 — 57 A	233,534		5,528
95	22 — 42 A	233,735		1,843
96	19 — 39 B	233,739		1,843
97	21 — 41 E	233,739		1,842
98	18 — 40 C	233,775	233,56	1,834
99	5 — 18 C	233,951		5,500
100	7 — 22 A	233,960		1,833
101	6 — 21 E	233,990		1,833
102	4 — 19 B	233,993		3,646
103	1 — 7 A	234,215		

b) Diagrammes d'énergie.

Un examen attentif de ce tableau nous montre que l'on peut grouper tous les niveaux selon six groupes, A, B, C, D, E et F, tels qu'il n'y ait pas de transition entre deux groupes différents.

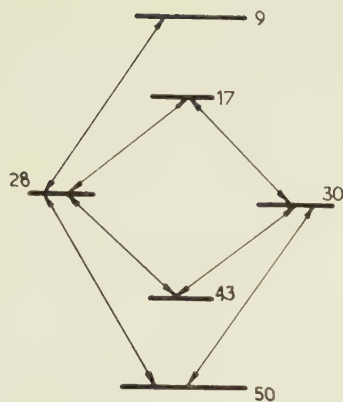


NIVEAUX D'ÉNERGIE A
(18 niveaux *observés*, 30 transitions *observées*)



NIVEAUX D'ÉNERGIE C
(15 niveaux → 26 transitions)

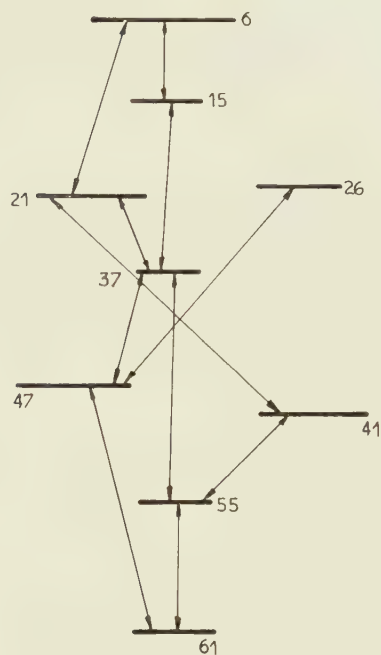
NIVEAUX D'ÉNERGIE B
(12 niveaux, 21 transitions)



NIVEAUX D'ÉNERGIE D
(6 niveaux, 7 transitions)



NIVEAUX D'ÉNERGIE F
(3 niveaux, 2 transitions)



NIVEAUX D'ÉNERGIE E
(9 niveaux → 11 transitions)

Ces groupes correspondent à des groupes de symétrie différente (s'ils sont aussi nombreux c'est par suite de la haute symétrie du dioxanne) et l'on sait qu'il ne peut y avoir de transitions entre groupes de symétrie différente.

Nous sommes en mesure de tracer les diagrammes d'énergie correspondant à ces différents groupes.

c) Détermination des niveaux d'énergie expérimentaux.

Ces niveaux expérimentaux sont obtenus en résolvant un système d'équations de la forme :

$$E_i - E_j = \nu_{ij}$$

avec $i = 1, 2, \dots, N - i, i < j$.

Par exemple en se reportant au tableau de la page 28 la première de ces relations s'écrira :

$$E_{63} - E_{64} = 90,0 \text{ cps}$$

90,0 cps étant la valeur lue sur le spectre.

Pour résoudre ce système d'équations nous avons utilisé le programme NMREN 2 qui est à choisir

de préférence au programme NMREN 1 dans tous les cas où le système de spins présente une symétrie, ce qui est manifestement le cas.

Les niveaux des différents systèmes A, B ... F sont déterminés indépendamment. Pour chaque système le nombre d'équation est supérieur au nombre d'inconnues (énergie des niveaux expérimentaux). Néanmoins pour un système de n niveaux le système d'équations est de rang $n - 1$. La relation qui nous manque est obtenue en écrivant que la trace de la sous-matrice du système considéré est nulle :

$$\sum_{i=1}^{i=n} E_i = 0$$

Ce système est résolu par la méthode des moindres carrés.

Toutefois nous ne retiendrons pas pour $E_{\text{expérimental}}$ les résultats directement obtenus : on les corrigera de façon que leur trace, qui est nulle par hypothèse, soit égale à la trace de l'hamiltonien d'essai correspondant à ces mêmes niveaux.

Ce sont les valeurs ainsi obtenues que l'on désignera par la suite sous le nom de $E_{\text{observées}}$ ou $E_{\text{expérimentaux}}$.

d) Processus d'itération.

Nous disposons des soixante-quatre niveaux d'énergie expérimentaux représentés par une matrice diagonale $\Lambda_{\text{observation}}$:

$$\Lambda_{\text{observation}} = \begin{pmatrix} E_1 & & \\ & E_2 & \\ & & \ddots \\ & & & E_n \end{pmatrix}$$

E_k « énergie observée » pour le niveau k que nous venons d'obtenir avec NMREN 2.

La théorie du calcul des perturbations du second ordre nous apprend qu'une fonction d'onde exacte au premier ordre conduit à un calcul de l'énergie au second ordre.

Comme fonction d'onde au premier ordre nous allons utiliser celles obtenues lors de la diagonalisation de l'hamiltonien d'essai. Nous les avons représentées par la matrice S .

Le problème est de chercher quelles valeurs de δ et de J donneraient la matrice $\Lambda_{\text{observée}}$. Pour cela les « vecteurs propres d'essai » sont utilisés dans une transformation inverse qui, à partir de la matrice d'observation, nous donne un hamiltonien meilleur que l'hamiltonien d'essai dont nous étions partis.

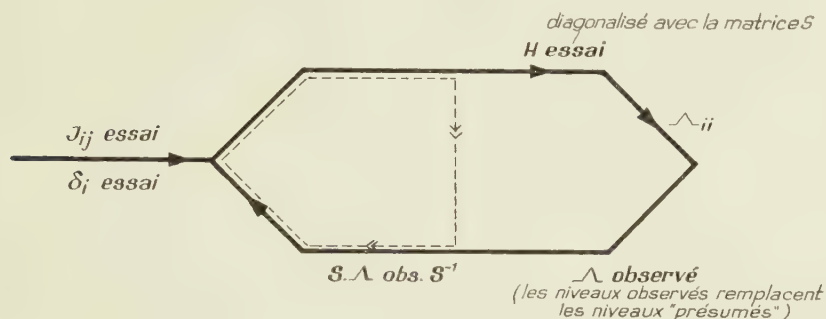
Les éléments diagonaux de la matrice obtenue — qui suffisent pour le calcul entrepris — s'écrivent :

$$\mathcal{H}_{ii} = (S \cdot \Lambda_{\text{obs}} \cdot S^{-1})_{ii} = \sum_k S_{ik}^2 E_k$$

Le seul examen de ces termes diagonaux conduit à des valeurs de J_{ij} et δ_i meilleures que les valeurs de départ. Pour illustrer cela explicitons cette relation dans le cas très simple de trois noyaux A, B et C :

$$\begin{array}{l} 8 \text{ équations} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_A) + \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_B) + \frac{\nu_0}{2} (1 - \sigma_C) + \frac{1}{4} J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AC} + \frac{1}{4} J_{BC} = E_1 \\ \dots \dots \dots \end{array} \right. \end{array}$$

On est conduit à un système de huit équations à six inconnues dont la résolution par la méthode des moindres carrés conduit à des valeurs de δ et de J meilleures que les valeurs de départ. Ces différentes opérations peuvent être schématisées par la boucle extérieure du dessin ci-dessous :



La diagonalisation de H essai nous donne des « niveaux d'essai » Λ_{ii} . La comparaison des transitions correspondantes avec le spectre permet une « caractérisation des différentes transitions » (nous entendons par là être en mesure de donner pour chaque raie son niveau de départ et son niveau d'arrivée).

À partir de là le processus d'itération est déclenché, il se poursuit en parcourant la boucle intérieure (pointillés) :

J_{ij} et δ_i donnent un hamiltonien amélioré diagonalisé par une matrice S_1 qui appliquée à l'hamiltonien expérimental conduit à de nouvelles valeurs de J_{ij} et δ_i ...

Le procédé se poursuivra jusqu'à obtenir des valeurs de δ et de J conduisant à un spectre suffisamment voisin du spectre observé.

Ces valeurs retouchées à chaque itération sont reportées dans le tableau suivant :

NOMBRE D'ITÉRATIONS	0	1	2	3
δ_X	228,40000	228,15777	228,16112	228,16164
δ_A	100,40000	100,68606	100,67937	100,67832
J_{AB}	— 11,00000	— 10,98802	— 10,98708	— 10,98693
J_{BY}	3,80000	3,77053	3,81094	3,83419
J_{AY}	6,90000	6,75359	6,71210	6,68871
J_{XY}	— 12,50000	— 12,57628	— 12,57524	— 12,57495

Quant au spectre définitif, trois itérations ayant suffi pour nous donner une convergence satisfaisante, il est calculé à partir des dernières valeurs en parcourant la grande boucle du cycle. Plutôt que de donner les valeurs numériques des intensités et positions des cent trois raies prévues, nous avons figuré le spectre ainsi calculé, l'avons rapproché du spectre observé dans la figure 2.

Valeurs finalement retenues :

$$\delta_A = \delta_B = 228,2 \text{ cps}$$

$$\delta_X = \delta_Y = 100,7 \text{ cps}$$

$$J_{AB} = -11,0 \text{ cps}$$

$$J_{XY} = -12,6 \text{ cps}$$

$$J_{BY} = J_{AX} = 3,8 \text{ cps}$$

$$J_{AY} = J_{BX} = 6,7 \text{ cps}$$

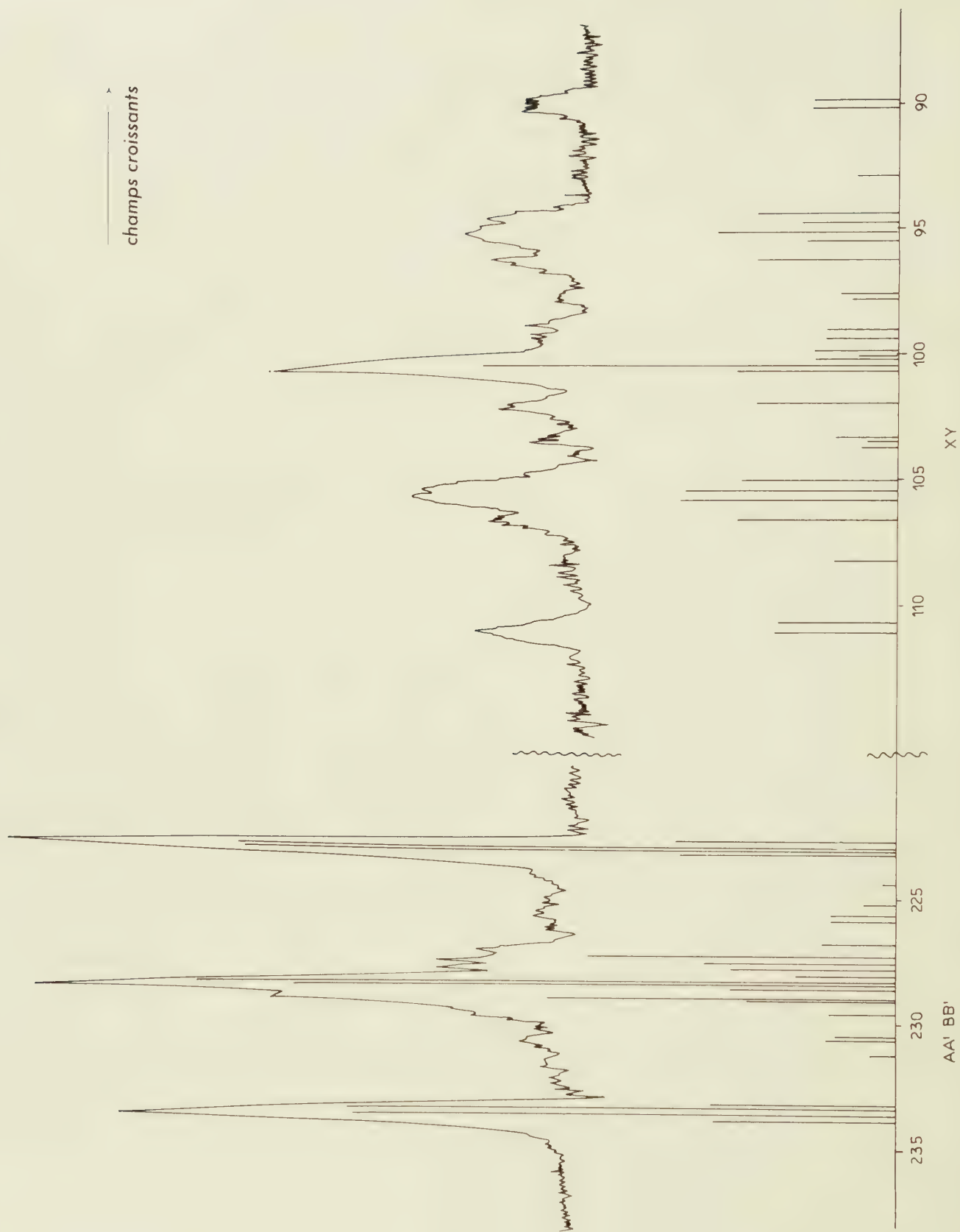


FIG. 2.

Discussion.

L'examen de ce seul spectre laisse en fait subsister une indétermination sur le signe des constantes de couplage : nous avons calculé le spectre en changeant le signe de toutes les constantes J . Ce nouveau spectre présente par rapport au précédent des différences trop faibles pour être décelables sur le spectre expérimental.

Toutefois il est possible de lever cette indétermination en se reportant aux résultats obtenus sur le diméthyl-4,4-dioxanne. Nous avons en effet trouvé :

$$|J_{AB} - J_{XY}| = 1,60 \text{ cps}$$

Pour que cette relation soit vérifiée il faut prendre nécessairement $J_{AB} = -11,0$ cps et $J_{XY} = -12,6$ cps et non pas le signe positif pour ces deux constantes.

Nous retiendrons donc le système de valeurs examiné en premier lieu pour lequel les constantes de couplage entre protons gem sont négatives et positives entre protons vicinaux. Ce résultats et en accord avec les mesures les plus récentes effectuées sur le signe des constantes de couplage.

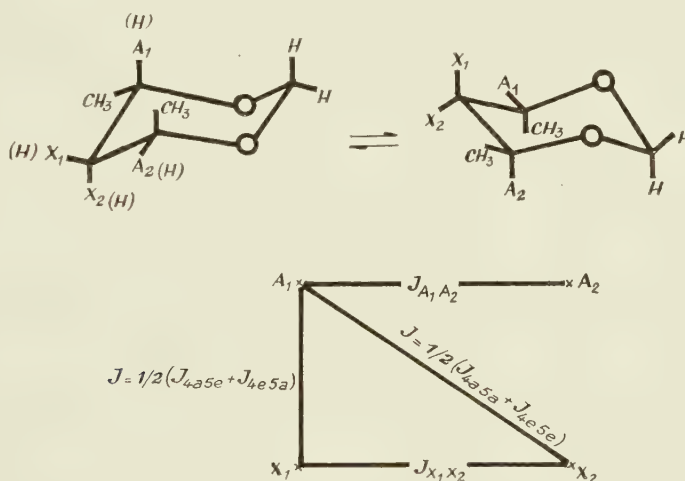
A remarquer le bon accord avec les résultats obtenus pour le diméthyl-4,4-dioxanne, accord qui est confirmé par la valeur :

$$J + J' = 10,64 \text{ cps dans le premier corps ;}$$

$$J + J' = 10,5 \text{ cps dans le second.}$$

3.2.3. Diméthyl-4,6-dioxane-1,3-cis.

Ce composé nous apporte un dernier exemple de dérivé en équilibre entre deux conformations également probables :



Le spectre est du type A_2X_2 simplifié du fait qu'ici $J_{A_1A_2} = 0$.

La partie X du spectre A_2X_2 observé nous donne directement :

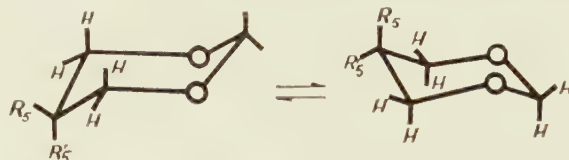
$$J + J' = 10,52 \text{ cps}$$

Valeur extrêmement proche de celle obtenue pour les deux produits précédents.

Remarquons d'autre part que les deux groupements méthyle, tour à tour axiaux et équatoriaux ont évidemment même déplacement chimique. Ce déplacement est de 1,22 p. p. m., valeur identique à celle trouvée pour les méthyle du diméthyl-4,4 qui s'échangeaient eux aussi.

3.2.4. Dérivés disubstitués en 5.

Par suite de leur symétrie ces dérivés présentent pour le groupement $—O—CH_2—O—$ une raie unique, les deux protons intéressés étant rendus équivalents par échange :



Il s'agissait du diméthyl-5,5-dioxanne : $R_5 = R'_5 = CH_3$ et du diéthyl-5,5-dioxanne : $R_5 = R'_5 = C_2H_5$.

A noter que dans le premier de ces produits, la résonance du méthyle, tour à tour axial et équatorial, se situe à 0,90 p. p. m. Le diméthyl-4,5-dioxanne nous ayant appris qu'un méthyle équatorial en 5 résonnait à 0,70 p. p. m., nous pouvons en déduire qu'un méthyle axial en 5 doit avoir sa résonance située aux environs de 1,10 p. p. m.

3.3. Équilibre entre deux conformations inégalement probables.

3.3.1. Dérivés disubstitués en 5.

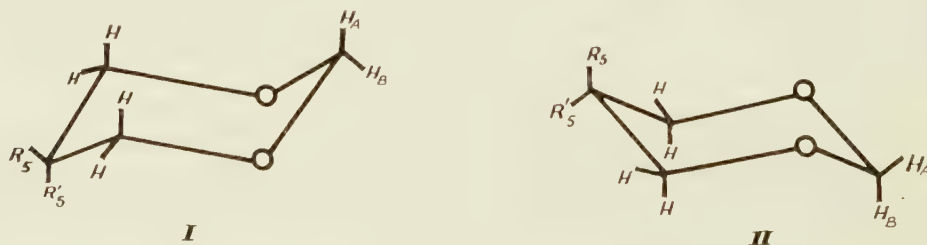
Le groupement dioxannique donne une raie unique dans le méthyl-5-*n*-propyl-5-dioxanne : $R_5 = CH_3$ et $R'_5 = C_3H_7$.

On peut donc affirmer que dans ce composé les deux conformères sont en égales proportions avec passage rapide d'un conformère à l'autre. Nous sommes pratiquement ramenés au cas précédent de dérivés symétriques, ce qui était prévisible. Notons que dans ce dérivé le déplacement chimique du méthyle est de 0,88 p. p. m.

Par contre on trouvera dans le tableau qui suit les caractéristiques essentielles des spectres de trois autres dioxannes portant en 5 des substituants nettement différenciés :

R_5	R'_5	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$J_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$\delta_{4a \rightarrow 4e} = \delta_{6a \rightarrow 6e}$ (cps)	$J_{4a \rightarrow 4e} = J_{6a \rightarrow 6e}$ (cps)	δ_{CH_3} TMS.O (p. p. m.)
$—NO_2$	CH_3	$15 \pm 0,2$	6,0	$56 \pm 0,2$	$12 \pm 0,3$	$1,45 \pm 0,02$
$—CH_2—OH$	CH_3	$15 \pm 0,2$	6,0	$24,2 \pm 0,2$	$12 \pm 0,3$	$0,81 \pm 0,02$
$—O—CH_3$	CH_3	$9 \pm 0,2$	6,0	$41,5 \pm 0,2$	$11,5 \pm 0,2$	$0,96 \pm 0,02$

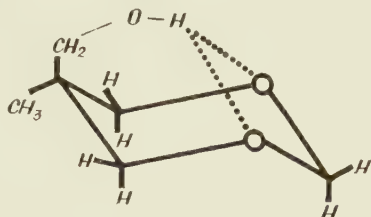
Chacun de ces composés peut théoriquement se trouver dans une des deux conformations suivantes :



à moins qu'il n'y ait équilibre, plus ou moins déplacé, entre ces deux formes. Nous allons envisager tour à tour ces deux hypothèses pour le méthyl-5-hydroxyméthyl-5-dioxanne-1,3.

a) Hypothèse selon laquelle nous avons un seul conformère.

Le conformère privilégié sera celui chez lequel le groupe hydroxyméthyle est en axial :

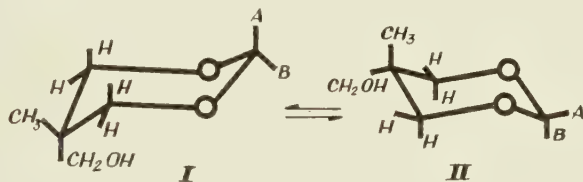


Cette conformation est la plus probable (32) car l'hydrogène hydroxylique peut alors donner lieu à des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les oxygènes du cycle.

La position de la résonance du groupement méthyle semble confirmer cette hypothèse : nous avons établi qu'un méthyle équatorial en 5 résonnait à 0,7 p. p. m. tandis qu'un méthyle axial résonnait à 1,10 p. p. m. ; une résonance à 0,81 p. p. m. est donc nettement en faveur d'une structure avec méthyle équatorial.

Reste à expliquer pourquoi les résonances des protons dioxanniques axiaux et équatoriaux distantes de 23 cps dans les conformères stables (type diméthyl-4,5-dioxanne-*trans*) ne sont plus maintenant distantes que de 15 cps. Cette modification serait due au changement intervenu dans la répartition électronique.

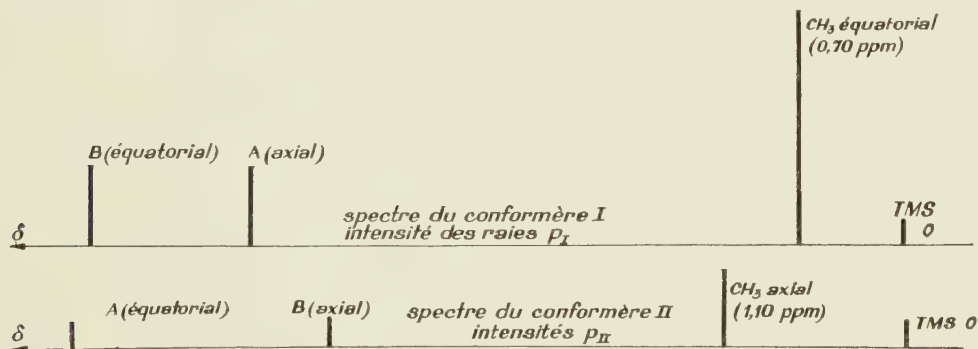
b) Hypothèse d'un échange entre deux conformations.



Soit p_I la fraction molaire du composé dans la structure I ;

$p_{II} = 1 - p_I$ molaire du composé dans la structure II.

S'il n'y avait pas d'échange le spectre serait l'addition des spectres correspondant à ces deux structures :



(Nous avons négligé dans ces schémas le couplage AB qui dédouble les raies A et B.)

Ce schéma fait dans l'hypothèse où $p_I > p_{II}$ correspond au cas le plus général : nous avons en effet donné un déplacement chimique différent au proton dioxannique équatorial suivant qu'il appartient au conformère I ou au conformère II. De même pour le proton axial.

Ici une expérience que nous n'avons malheureusement pas encore pu effectuer s'impose : refroidir le composé de façon à ralentir la vitesse d'échange.

Nous observerions alors simultanément les spectres des deux conformères ce qui nous donnerait, à la température d'observation, la constante d'équilibre entre les deux formes en faisant simplement le rapport des intensités des lignes correspondantes.

Autres informations précieuses pour la suite :

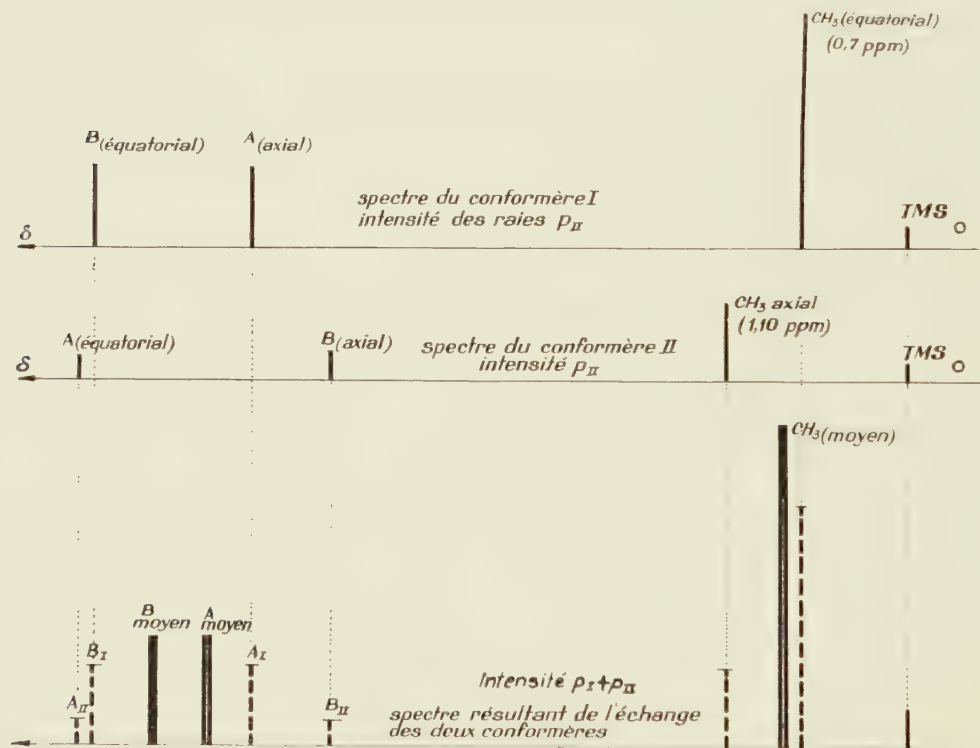
— Nous aurions confirmation de la position de la résonance du méthyle dans les deux conformères (nous avons de bonnes raisons de le croire à 0,70 p. p. m. dans I et à 1,10 dans II, mais cette hypothèse mériterait confirmation) ;

— De la même façon nous connaîtrions les résonances des protons dioxanniques axiaux et équatoriaux suivant qu'ils se trouvent dans l'un ou l'autre conformère.

Supposons maintenant qu'à la température ordinaire il y ait échange rapide entre les deux formes.

La résonance moyenne observée pour un proton sera $\delta_{moyen} = p_I \delta_I + p_{II} \delta_{II}$.

La situation peut être représentée schématiquement de la façon suivante.



Nous constatons que l'échange a eu pour effet de diminuer le déplacement chimique relatif apparent entre les protons dioxanniques.

Si nous connaissions (grâce au refroidissement) la position des résonances dans les deux conformères, nous serions en mesure de déterminer la constante d'équilibre à la température ordinaire. Pour cela nous pourrions utiliser soit la résonance du groupement méthylique, soit celle de protons dioxanniques.

Effectuons toutefois le calcul sur le groupement méthyle en supposant que le déplacement chimique de CH_3 est de 0,70 p. p. m. dans le conformère I (valeur trouvée pour le CH_3 équatorial du diméthyl-4-5-dioxanne-*trans*) et de 1,10 p. p. m. dans le conformère II (valeur trouvée à partir du diméthyl-5,5-dioxanne).

Suivant cette hypothèse la position à 0,81 p. p. m. du méthyle correspond à un équilibre entre les deux conformations avec $p_{\text{II}} = 0,27$, soit 73 % du produit dans la conformation I et 27 % dans la conformation II.

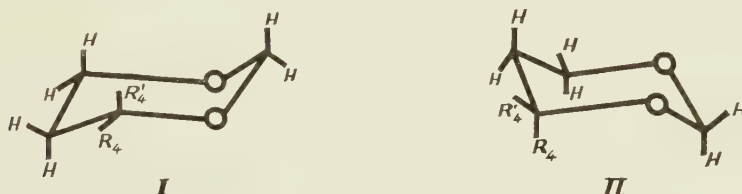
Il serait intéressant de chercher confirmation de cette valeur en raisonnant sur les protons dioxanniques mais cela suppose connu l'écart $\delta_{2a \rightarrow 2e}$ dans les deux conformations et seul un abaissement de température peut le donner avec certitude.

En conclusion cette hypothèse d'un équilibre déplacé en faveur de l'une des conformations semble plus séduisante que la précédente car elle permet de rendre compte très simplement de la diminution apparente du δ entre les deux protons dioxanniques.

3.3.2. Dérivés disubstitués en -4,4.

Comme pour les disubstitués en 5 le problème est de savoir si nous sommes en présence d'un conformère privilégié, de deux conformères à 50 % ou dans une situation intermédiaire.

Les deux conformères possibles sont :



Le plus simple pour donner une réponse à cette question est encore de regarder la résonance du groupement dioxannique — O — CH_2 — O —.

On trouvera les caractéristiques essentielles des spectres dans le tableau qui suit.

R_4	R'_4	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$J_{gem 2a \rightarrow 2e }$ (cps)	δ_{CH_3} TMS. O (p. p. m.)
CH_3	CH_3	protons équivalents		1,22
C_2H_5	C_2H_5			1,36
CH_2Cl	CH_3			1,23
CH_2OH	CH_3			1,27
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3			1,23
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	3 $\pm$ 0,5	6,0 $\pm$ 0,3	1,18
C_2H_5	CH_3	3 $\pm$ 0,5	6,0 $\pm$ 0,3	1,24
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH_3	6,7 $\pm$ 0,3	6,0 $\pm$ 0,1	1,40
φ	CH_3	8,7 $\pm$ 0,3	6,0 $\pm$ 0,1	

Pour cinq d'entre ces produits les deux protons dioxanniques sont rigoureusement équivalents. Pour les deux premiers (diméthyl et diéthyl-4,4) cette équivalence est sans aucun doute due à un échange entre les conformères I et II. Nous sommes tentés d'expliquer aussi par un échange l'équivalence entre protons dioxanniques dans les autres cas (méthyl-4-chlorométhyl-4, méthyl-4-hydroxyméthyl-4, méthyl-4-hydroxyméthyl-4).

Dans les quatre derniers produits les protons dioxanniques ne sont plus équivalents, c'est notamment le cas du méthyl-4-tertiobutyl-4-dioxanne chez lequel le déplacement relatif de ces protons est de 6,7 cps. Ce déplacement chimique est faible à comparer des 23 cps observés pour les dérivés dans une conformation stable (type diméthyl-4,5-dioxanne-*trans*). Pourtant il ne fait guère de doute que l'équilibre ne soit très fortement déplacé en faveur du conformère chez lequel le tertibutyle est équatorial, ceci pour des raisons d'encombrement stérique :



Dans ces conditions il semble que dans les dérivés disubstitués en 4 le déplacement chimique entre le proton axial et le proton équatorial en 2, de l'ordre de 7 cps, soit considérablement réduit par rapport aux 23 cps observés pour les disubstitués en 4-5.

Ici encore la preuve expérimentale ne peut être faite que par abaissement de température, sur le diméthyl-4,4-dioxanne par exemple, de façon à voir individuellement les résonances d'un proton axial et d'un proton équatorial.

Si on admet cette hypothèse, on aurait pour le méthyl-5-éthyl-5-dioxanne et pour le méthyl-5-vinyl-5-dioxanne des équilibres partiellement déplacés dont nous savons calculer la constante d'équilibre, tandis que pour les cinq premiers produits les deux conformères auraient pratiquement même population.

Terminons par une remarque relative au déplacement chimique d'un méthyle en position 4 en l'absence d'effets particuliers tels que ceux produits par exemple par un phényle.

$$\delta_{\text{CH}_3} = \begin{cases} 1,17 \text{ p. p. m. pour le méthyl-4;} \\ 1,17 \text{ p. p. m. pour le diméthyl-4,5-} \textit{trans}; \\ 1,17 \text{ p. p. m. pour le diméthyl-4,6-} \textit{trans}. \end{cases}$$

Dans tous ces dérivés le méthyle est sinon en totalité du moins en quasi-totalité en position équatoriale.

D'autre part, dans le diméthyl-4,4 et dans le diméthyl-4,6-*cis* $\delta_{\text{CH}_3} = 1,22$ p. p. m. Comme dans ces deux dérivés le méthyle est pendant la moitié du temps axial, l'autre moitié équatorial, nous en déduisons :

$$(\delta_{\text{CH}_3})_{\text{axial}} = 1,27 \text{ p. p. m.}$$

Cette valeur est à rapprocher du $\delta = 1,24$ p. p. m. trouvée pour le méthyl-4-tertiobutyl-4-dioxanne.

Disons dès maintenant que ces valeurs valables pour les dérivés disubstitués et monosubstitués semblent en défaut pour les trisubstitués.

3.3.3. Dérivés trisubstitués.

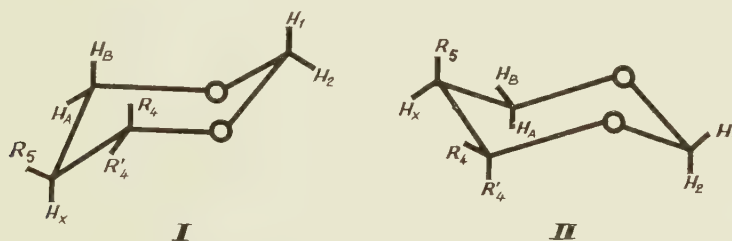
Les caractéristiques des trois dérivés trisubstitués dont nous disposons :

triméthyl-4,4,5-dioxanne-1,3 ;
 diméthyl-4,4-hydroxyméthyl-5-dioxanne-1,3 ;
 triméthyl-4,4,6-dioxanne-1,3

sont rassemblées dans le tableau suivant :

R_4	R'_4	R_5	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{gem} _2$ (cps)	$\delta_{(CH_3)_4}$ TMS. O (p. p. m.)	$\delta_{(CH_3)_5}$ (p. p. m.)	J_{AB}	J_{BX}	J_{AX}
CH_3	CH_3	CH_2OH	0		1,15 et 1,29		$11,4 \pm 0,2$	$10 \pm 0,2$	$5 \pm 0,2$
CH_3	CH_3	CH_3	4	6,0	1,12 et 1,18	0,70			
R_4	R'_4	R_6	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{gem} _2$ (cps)	$\delta_{(CH_3)_4}$ TMS. O (p. p. m.)	$\delta_{(CH_3)_6}$ (p. p. m.)			
CH_3	CH_3	CH_3	6,7	6,0	1,23 et 1,31	1,17			

Ces différents composés peuvent se trouver dans l'une des conformations I ou II avec éventuellement possibilité d'échange entre ces conformations :



On notera que dans le dérivé alcoolique ($R_5 = CH_2OH$) les deux protons du groupe dioxannique sont rigoureusement équivalents tandis qu'ils présentent un faible déplacement chimique l'un par rapport à l'autre dans les deux autres dérivés.

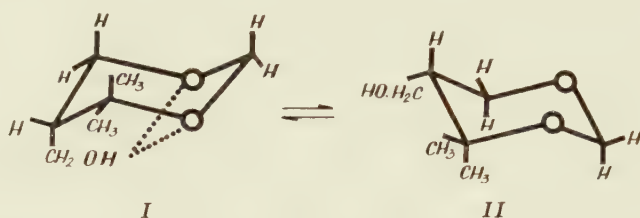
Le rapprochement des résonances des protons en 2 est-il le résultat d'un échange qui rend chacun des protons alternativement axial et équatorial ou bien s'agit-il d'un rapprochement fortuit ?

Il est à remarquer d'autre part que les deux groupements méthyle en 4 ne présentent pas le même déplacement chimique. Cette caractéristique ne permet pas d'éliminer l'hypothèse d'un échange puisque dans ce cas l'échange ne rend pas équivalents les deux groupements méthyliques.

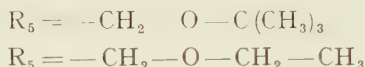
Voyons tour à tour ces trois dérivés.

Diméthyl-4,4-hydroxyméthyl-5-dioxanne-1,3.

On peut voir dans l'équivalence rigoureuse des protons dioxanniques le résultat d'un échange entre deux conformères également probables :



La conformation I dans laquelle $-\text{CH}_2\text{OH}$ est axial serait rendue aussi probable que la conformation II du fait de la possibilité de liaisons hydrogène intramoléculaires. Malheureusement cette explication n'est plus valable pour les dérivés de cet alcool :

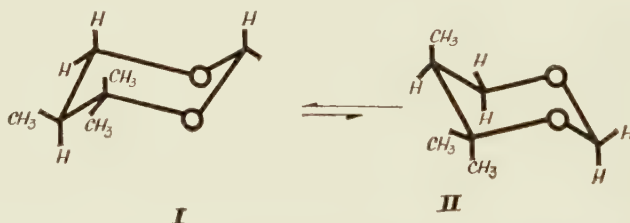


pour lesquels le groupement dioxannique donne encore lieu à une résonance unique.

Dans ces conditions on peut se demander si le $\delta_{(\text{apparent})}$ nul entre les protons dioxanniques est le résultat d'un échange entre deux conformations également probables ou bien si, au contraire, nous avons un seul conformère chez lequel, accidentellement, le proton axial et le proton équatorial ont exactement même déplacement chimique.

Triméthyl-4,4,5-dioxanne-1,3.

Dans ce dérivé par contre les protons dioxanniques sont différenciés et ils présentent un déplacement chimique relatif de 4 cps.



Cette « ressemblance » des protons dioxanniques fait penser à un échange entre deux conformations.

Toutefois le déplacement chimique du méthyle en position 5, qui est de 0,70 p. p. m. est pratiquement celui d'un méthyle équatorial. Nous serons donc tentés de voir ici un équilibre fortement déplacé en faveur du conformère I.

Sur ce composé nous avons mesuré l'intervalle entre les résonances des protons dioxanniques pour différentes concentrations du composé dans du tétrachlorure de carbone. (Signalons à ce propos que toutes les autres mesures ont été faites par ailleurs en solution à 10 % en volume dans du tétrachlorure.)

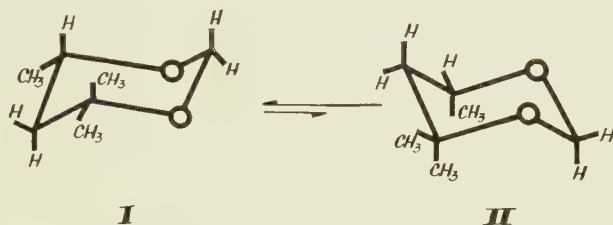
Les résultats sont les suivants :

CONCENTRATION	I	0,5	0,1	0,01
$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	6,2	5,3	4	3,2

Le fait que le déplacement chimique relatif varie avec la concentration montre que nous sommes bien en présence d'un équilibre plus ou moins déplacé : cet équilibre fortement déplacé pour les fortes concentrations, l'est moins pour les faibles concentrations. Par contre nous ne voyons guère comment expliquer cette influence de la concentration sur la constante d'équilibre.

Triméthyl-4,4,6-dioxanne-1,3.

Deux conformères possibles :



Ici encore l'équilibre semble nettement en faveur du conformère I : le déplacement chimique du méthyle en position 6 est en effet de 1,17 p. p. m., valeur qui est précisément celle attribuée à un groupement méthyle équatorial.

3.3.4. Dérivés disubstitués-4,5-*cis*.

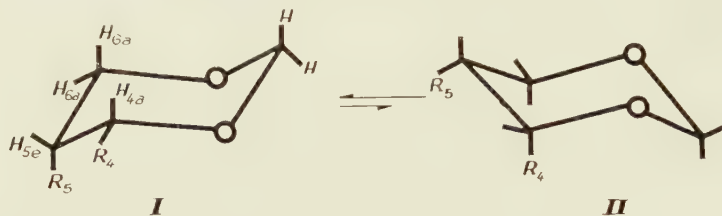
Les spectres de ces dérivés sont extrêmement caractéristiques comme le montre le tableau ci-dessous.

R_4	R_5	$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$J_{2a \cdot 2e}$ (cps)	$\delta_{6a \rightarrow 6e}$ (cps)	$J_{5e \rightarrow 6a}$ (cps)	$J_{5e \rightarrow 6e}$ (cps)	$J_{5e \rightarrow 4a}$ (cps)	$\delta_{(CH_3)_4}$ TMS. O (p. p. m.)	$\delta_{(CH_3)_5}$ (p. p. m.)
CH_3	CH_3	18	6,0	≈ 0	$2,5 \pm 0,3$	2,5	2,5	1,05	1,07
φ	CH_3	21	6,0	≈ 0	$2,5 \pm 0,3$	2,5	2,5		0,85
$\varphi-NO_2$	CH_3	~ 21	6,0	≈ 0	$2,5 \pm 0,3$	2,5	2,5		0,85
$\varphi-Cl$	CH_3	22	6,0	≈ 0	$2,5 \pm 0,3$	2,5	2,5		0,84

Les valeurs obtenues à partir de l'isobutyl-2-diméthyl-4,5-*cis* n'ont pas été portées car elles sont rigoureusement analogues à celles fournies par le diméthyl-4,5-*cis*.

Nous notons que les deux protons dioxanniques ne sont pas équivalents et leur déplacement chimique mutuel est presque aussi grand que pour les dérivés trans. Comme les dérivés trans se trou-

vaient presque exclusivement dans l'une des conformations, on est tenté de dire que les dérivés *cis* se trouvent, eux aussi dans une conformation privilégiée :



Si l'on retient cette explication on est conduit à admettre :

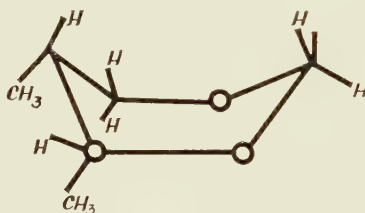
— que les protons H_{6a} et H_{6e} présentent accidentellement même déplacement chimique ;

— qu'ils sont également couplés avec H_{5e} avec une constante de couplage $J_{5e-6e} = J_{5e-6a} = 2,5$ cps.

Notons que si nous préférons la formule I à la formule II, c'est précisément à cause de cette faible valeur de J incompatible avec des couplages entre protons axiaux.

Si cette explication permet une interprétation satisfaisante du spectre, néanmoins on peut s'étonner que l'équilibre soit aussi déplacé en faveur du conformère I et que d'autre part les protons en 6 aient rigoureusement même déplacement chimique.

Aussi ne peut-on rejeter catégoriquement l'hypothèse d'une forme bateau :



ou même d'un équilibre $I \rightleftharpoons$ bateau.

A noter une particularité dans le spectre du diméthyl-4,5-*cis* : la résonance des deux groupements méthyle est constituée d'un doublet, les déplacements chimiques correspondants étant très voisins. Toutefois l'un des doublets est « normal » tandis que l'autre est considérablement élargi. Les dérivés phénylés ayant pour $(CH_3)_5$ un doublet normal, on est tenté d'attribuer ce doublet élargi au groupement méthyle en position 4.

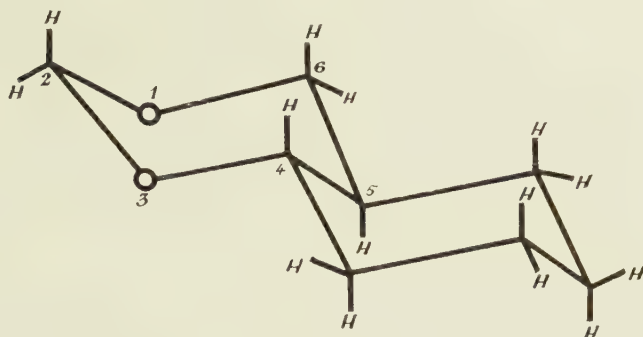
Cet élargissement de la résonance de l'un des groupements méthyle est surtout sensible aux basses fréquences ainsi que nous avons pu le constater en opérant successivement à 25 Mc, 60 Mc et enfin à 100 Mc.

On peut se demander dans ces conditions s'il ne faut pas attribuer cet élargissement à une transformation — affectant une partie seulement de la molécule — entre conformères dont la durée de vie serait assez faible.

3.4. Dioxannes à substituants cycliques.

3.4.1. Dioxadécaline.

Ce composé a pour formule :

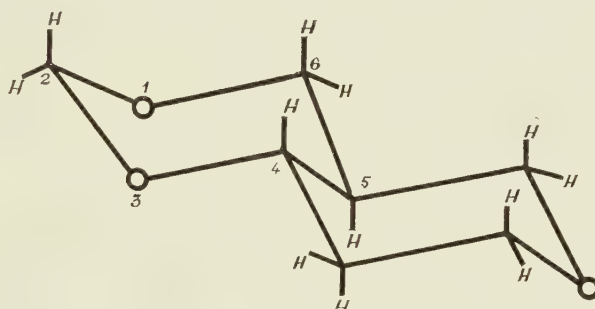


L'examen de sa formule nous montre que ce composé présente certainement une structure rigide avec deux formes chaises accolées.

De son spectre nous pouvons tirer les constantes suivantes.

$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{2a \cdot 2e} $ (cps)	$ J_{gem} _6$	J_{5a-6a}	J_{5a-6e}
$19 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,3$	$10,5 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,3$

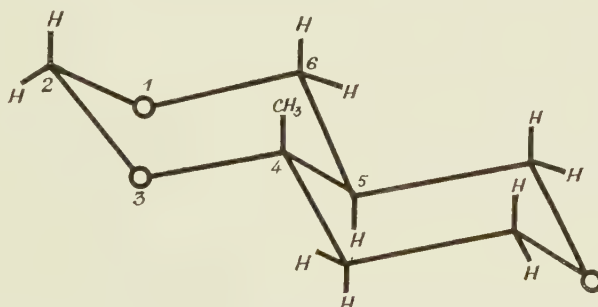
3.4.2. Pyrannodioxanne.



Une structure stable qui nous donne les valeurs :

$$\begin{aligned} |J_{gem}|_2 &= 6,0 \text{ cps} \pm 0,1 \\ \delta_{2a2e} &= 17 \text{ cps} \pm 0,5 \end{aligned}$$

3.4.3. Méthyl-4-pyrannodioxanne-*trans*.



Comme le précédent, ce dérivé se trouve certainement dans une conformation stable à partir de laquelle nous avons obtenu les valeurs suivantes des constantes.

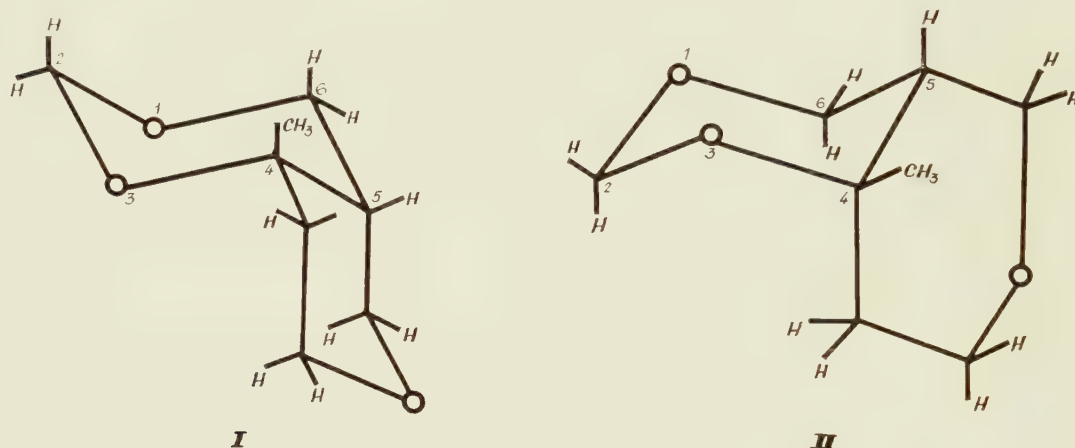
$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{2a \cdot 2e} $ (cps)	$ J_{gem} _6$ (cps)	$ J_{5a-6a} $	$\delta_{(CH_3)_4}$ TMS. O (p. p. m.)
$18 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,3$	$11 \pm 0,3$	$11 \pm 0,3$	1,4

3.4.4. Méthyl-4-pyrannodioxanne-cis.

Contrairement au dérivé trans ce produit peut se trouver dans deux conformations :

- dans le conformère I le méthyle est axial par rapport au cycle dioxannique ;
- dans le conformère II il est équatorial.

Le passage d'une conformation à l'autre peut d'ailleurs se faire sans qu'il y ait rupture de l'un ou l'autre cycle.



On trouvera les caractéristiques du spectre correspondant dans le tableau ci-dessous.

$\delta_{2a \rightarrow 2e}$ (cps)	$ J_{2a \rightarrow 2e} $	$ J_{gem} _6$	J_{5-6}	$\delta_{(CH_3)_4}$ TMS. O (p. p. m.)
$5,5 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	1,35

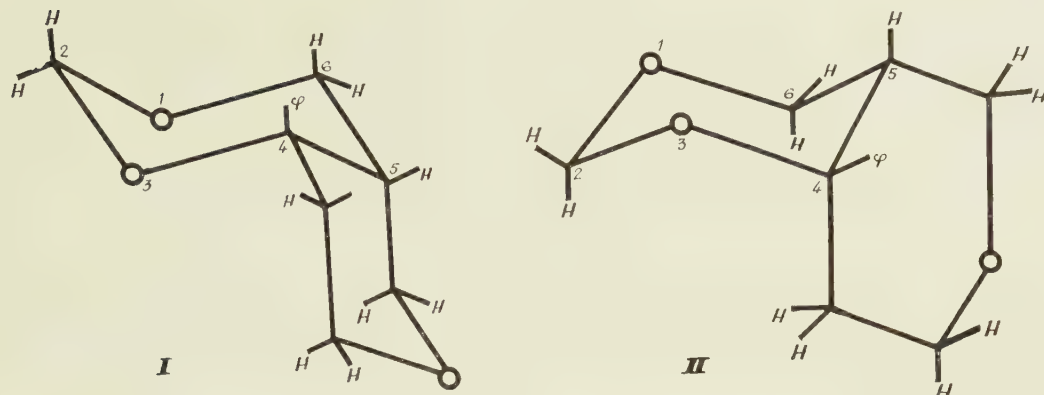
A noter que les deux protons dioxanniques sont devenus assez semblables, ce qui pourrait s'expliquer par un échange entre les conformations I et II, l'équilibre étant déplacé en faveur du conformère I.

En effet, de toute façon le conformère I doit prédominer : si l'on avait le conformère II le proton H_{6a} donnerait, sous l'action simultanée du proton gem H_{6a} et du proton vicinal H_{5a} , une figure de résonance extrêmement caractéristique (présentant l'allure d'un triplet puisque $J_{H_{5a}-H_{6a}} = J_{H_{6a}-H_{6a}}$) qui ne saurait nous échapper.

3.4.5. Phényl-4-pyrannodioxanne.

La partie du spectre correspondant au groupement dioxannique est analogue à celle obtenue pour le dérivé précédent. Nous sommes donc encore en présence d'un dérivé cis.

Pour ce composé deux conformations possibles.



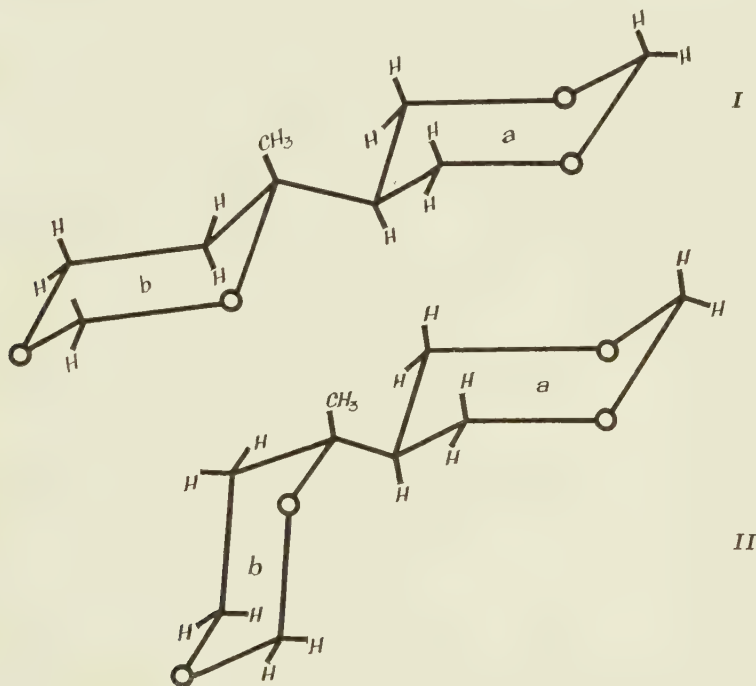
Nous trouvons encore :

$$\begin{cases} \delta_{2a-2e} = 5,5 \pm 0,3 \text{ cps} \\ |J_{2a-2e}| = 6,4 \pm 0,3 \text{ cps} \end{cases}$$

Et il ne fait aucun doute que l'équilibre ne soit encore fortement déplacé en faveur du conformère I_a .

3.4.6. Bidioxanne.

Nous avons désigné sous ce nom un composé qui peut se trouver sous l'une des deux conformations suivantes :



Prenons comme référence le cycle dioxannique a .

Ce cycle étant monosubstitué en 5 (le substituant étant le radical b), son substituant tend à se placer en position équatoriale.

On peut prévoir que le cycle dioxannique (a) sera fixé par son substituant dans une conformation

stable. Effectivement les protons dioxanniques du groupe *a* sont non équivalents, ils présentent un déplacement chimique mutuel de 17 cps.

Par contre les protons dioxanniques du groupe *b* semblent équivalents : ils présentent une seule raie de résonance.

La cause de cette équivalence peut être vue dans un échange du radical *b*.

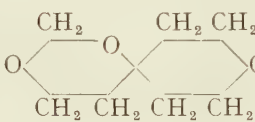
Le méthyle axial (par rapport à *b*) dans le conformère I est devenu équatorial dans le conformère II.

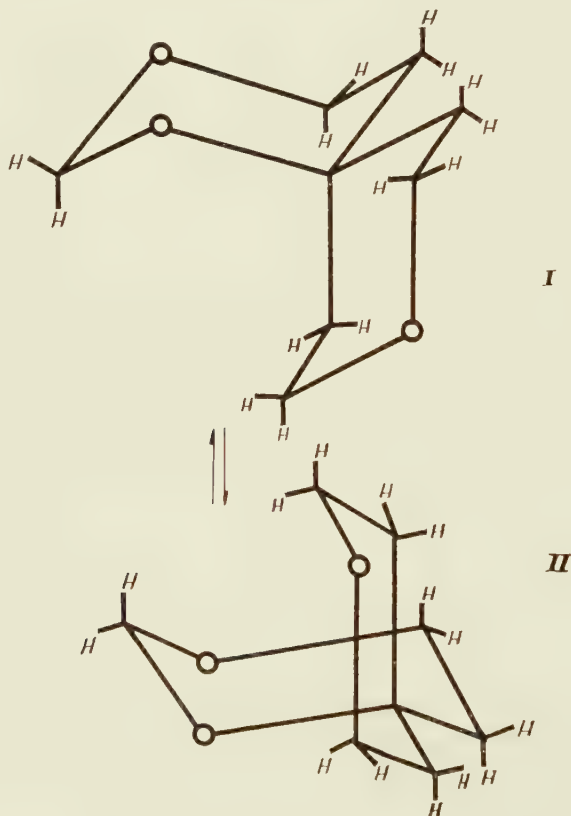
Une fois de plus un dérivé dioxannique disubstitué en 4 (ici le radical *b*) donnerait lieu volontiers à un échange entre les deux conformations possibles.

$(J_{2a-2e})_a$ (cps)	$(\delta_{2a-2e})_a$ (cps)	$(\delta_{2a-2e})_b$ (cps)	δ_{CH_3} (cps) TMS.O
$6,0 \pm 0,2$	17	0	1,25

Finalement les caractéristiques remarquables de ce spectre sont rassemblées dans le tableau ci-dessus.

3.4.7. Spirodioxanne.

Ce composé de formule plane  peut se trouver dans l'une des conformations suivantes :



La particularité du spectre réside dans le fait que le groupement dioxannique donne lieu à une raie de résonance unique.

Dans la perspective où nous sommes placés ceci correspond à un échange entre les conformères I et II en mêmes proportions. Cette hypothèse est tout à fait vraisemblable : l'examen des formules montre que le passage du conformère I au conformère II rend équivalents les deux protons dioxanniques. Les populations des deux conformères doivent donc être identiques.

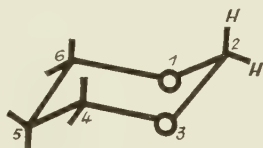
3.5. Résultats concernant les constantes de couplage.

Il convient ici de rassembler les différentes constantes de couplage précédemment obtenues afin de les confronter ultérieurement aux prévisions théoriques.

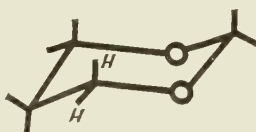
3.5.1. Constante de couplage J entre protons gem.

Nous avons obtenu trois constantes de couplage entre protons gem suivant la position du proton dans la molécule.

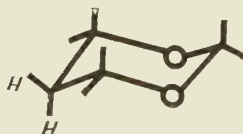
$$|J_{gem2}| = 6,0 \text{ cps} :$$



$$J_{gem4} = J_{gem6} = -11,0 \text{ cps} :$$



$$J_{gem5} = -12,6 \text{ cps} :$$



3.5.2. Constante de couplage J entre protons vicinaux.

Nous porterons les valeurs de J en regard des formules des dioxannes sur lesquelles nous figurons seulement les deux protons intéressés.

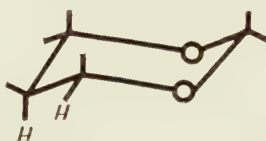
$J = 11,0$ cps :



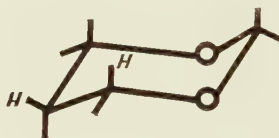
Suivant les substituants cette constante a varié entre 9,4 et 11,0 cps. Nous avons retenu 11,0 cps pour deux raisons :

- cette valeur est la plus fréquente ;
- c'est la valeur trouvée dans les cas où l'effet de substituant est minimal par suite de son éloignement : couplage entre les protons H_{5a} et H_{6a} dans un dérivé où la substitution est en 4.

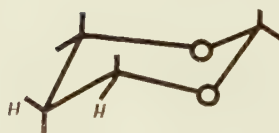
$J = 4,5$ cps :



$J = 2,5$ cps :



$J = 2,5$ cps :



Toutes ces constantes ont été obtenues à partir de conformères stables ; néanmoins il est intéressant de vérifier l'accord avec les valeurs déterminées dans les dérivés en équilibre dynamique entre deux conformations : nous avons obtenu directement pour le dioxanne :

$$J = 1/2 (J_{4a-5a} + J_{4e5e}) = 6,7 \text{ cps}$$

Or les valeurs données ci-dessus conduisent à :

$$J = 1/2 (2,5 + 11) = 6,75 \text{ cps}$$

D'autre part :

$$J' = 1/2 (J_{5a-4e} + J_{5e-4a}) = 3,8 \text{ cps}$$

tandis que nous attendions :

$$J' = 1/2 (4,5 + 2,5) = 3,5 \text{ cps}$$

Nous voyons que l'accord est excellent entre les valeurs obtenues à partir de ces deux méthodes. Nous allons donner maintenant un aperçu de la théorie des « interactions indirectes ».

4. INTERACTION ENTRE NOYAUX COUPLÉS PAR L'INTERMÉDIAIRE DES SPINS ÉLECTRONIQUES

Nous avons pu calculer les spectres R. M. N. à partir des paramètres δ et J considérés jusqu'ici comme des paramètres mathématiques. Nous allons revenir en arrière pour rechercher par quel mécanisme se fait l'interaction J entre noyaux, quelle est sa nature, sa signification physique.

Au départ un fait d'observation : les raies de résonance peuvent subir une décomposition indépendante du champ appliqué.

GUTOWSKY, Mc CALL et SCHLICHTER (6) et indépendamment HAHN et MAXWELL (7) ont pu rendre compte de leurs observations grâce à un terme d'interaction entre noyaux de la forme :

$$|\Delta E_{NN'} = h J_{NN'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}| \quad (\Delta \nu_{NN'} = J_{NN'} \vec{I}_N \vec{I}_{N'})$$

— $J_{NN'}$ constante d'interaction exprimée en cps ;

— $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$, en unités $\hbar$;

formule exprimant l'énergie d'interaction entre les noyaux N et N' .

Il importait de relier le coefficient de proportionnalité $J_{NN'}$, à la structure électronique ou à la configuration nucléaire.

En d'autres termes nous nous proposons de calculer $J_{NN'}$, à partir de données moléculaires.

Une interaction directe entre spins nucléaires ne pouvant être retenue par suite des multiples collisions dans les liquides ou les gaz, GUTOWSKY, Mc CALL et SCHLICHTER (6) (8) ont essayé d'attribuer $J_{NN'}$ à l'effet du mouvement électronique orbital qui constitue un écran à l'interaction directe entre noyaux. Si une telle interprétation est qualitativement correcte, elle conduit malheureusement à des valeurs numériques fausses d'un facteur 10.

C'est à RAMSEY et PURCELL (9) (10) qu'est revenu le mérite de donner une théorie satisfaisante de cette interaction.

RAMSEY a pu calculer J_{HD} . Par la suite KARPLUS et ANDERSON (11) ont calculé J_{HH} dans le méthane, KARPLUS (12) J_{HH} entre protons vicinaux, enfin GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (13) ont donné la loi de dépendance angulaire de J pour les couplages entre protons géminés.

Calcul de Ramsey.

L'hamiltonien complet pour le système électrons-noyaux dans un champ magnétique extérieur peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4$$

avec :

$$\mathcal{H}_{(1)} = \sum_k \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \right) \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N \vec{I}_N \times \frac{\vec{r}_{kN}}{r_{kN}^3} + \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}_k \right]^2 + V + \mathcal{H}_{LL} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SH}$$

m masse de l'électron k , γ_N rapport gyromagnétique du noyau N de moment cinétique I_N . $\sum_k$ désigne

la sommation sur tous les électrons et $\sum_N$ la sommation suivant tous les noyaux.

La parenthèse correspond à l'énergie cinétique des électrons et à leur interaction en tant que particules chargées dans le champ magnétique des noyaux.

V , $\mathcal{H}_{LL}$, $\mathcal{H}_{LS}$, $\mathcal{H}_{SS}$, $\mathcal{H}_{SH}$ désignent respectivement le potentiel électrostatique, les interactions orbite-orbite, orbite-spin électronique, spin-spin et enfin spin-champ extérieur.

$$\mathcal{H}_{(2)} = 2\beta\hbar \sum_k \sum_N \gamma_N \vec{I}_N [3 (\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{kN}) (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{kN}) r_{kN}^{-5} - (\vec{S}_k \cdot \vec{I}_N) r_{kN}^{-3}]$$

correspond à l'interaction dipolaire magnétique entre moments nucléaire et moments électroniques, $\vec{S}_k$ étant le spin électronique et β le magnéton de Bohr $e\hbar/2mc$.

$$\mathcal{H}_{(3)} = 16\pi\beta\hbar/3 \sum_k \sum_N \gamma_N \delta(r_{kN}) \vec{S}_k \cdot \vec{I}_N$$

où δ est une fonction de Dirac nulle sauf pour $r_{kN} = 0$ c'est-à-dire si l'électron k se trouve à l'emplacement du noyau N . De ce fait on appelle ce terme « terme de contact ». Il a été introduit par Fermi pour expliquer les structures hyperfines dans les spectres de résonance paramagnétique électronique.

Enfin, un dernier terme traduit l'interaction magnétique directe entre noyaux :

$$\mathcal{H}_{(4)} = -\hbar^2 \sum_N \sum_{N'} \gamma_N \gamma_{N'} \{ 3 (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{NN'}) (\vec{I}_{N'} \cdot \vec{r}_{NN'}) r_{NN'}^{-5} - \vec{I}_N \vec{I}_{N'} r_{NN'}^{-3} \}$$

Dans les liquides les collisions font que ce terme, dont il faut prendre la moyenne suivant toutes les orientations de la molécule, est nul. Ce ne serait plus vrai dans une expérience de « jets ».

Pour trouver l'énergie de couplage entre noyaux par l'intermédiaire des électrons, on considère les parties de l'hamiltonien comportant I_N comme une perturbation à laquelle on applique les résultats de la théorie des perturbations au second ordre.

RAMSEY a démontré que le terme $\mathcal{H}_{(3)}$ joue un rôle prépondérant dans ce calcul de perturbation aussi négligeons-nous les termes mettant en jeu I_N mais provenant de $\mathcal{H}_{(1)}$ et $\mathcal{H}_{(2)}$:

$$E_{NN'}^{(3)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{(3)} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{(3)} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

$|0\rangle$ correspondant à l'état électronique fondamental tandis que $|n\rangle$ désigne un état excité du système non perturbé. $E_n - E_0$ est l'énergie d'excitation correspondante.

Pour faire apparaître $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$ il faudra prendre $\vec{I}_N$ (associé à $\vec{S}_k$) comme premier élément de matrice tandis que $\vec{I}_{N'}$ (associé à $\vec{S}_j$) paraîtra comme deuxième élément de matrice. Ce produit mettant en jeu $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$, intervenant deux fois on a :

$$E_{NN'}^{(3)} = \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \langle 0 | \delta(r_{kN}) \vec{S}_k \cdot \vec{I}_N | n \rangle \langle n | \delta(r_{jN'}) \vec{S}_j \cdot \vec{I}_{N'} | 0 \rangle$$

Les éléments de matrice impliquent une intégration sur les coordonnées électroniques de telle sorte que l'on peut sortir les spins nucléaires $\vec{I}_N$ et $\vec{I}_{N'}$ des sommations. Toutefois, dans les liquides et les gaz l'interaction effective à la suite des chocs fait intervenir le facteur $1/3$ devant le produit scalaire $\vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}$, par effet de moyenne suivant toutes les directions :

$$E_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \langle 0 | \delta(r_{kN}) \vec{S}_k | n \rangle \langle n | \delta(r_{jN'}) \vec{S}_j | 0 \rangle$$

$$= h J_{NN'}^{(3)} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'}$$

d'où :

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n \neq 0} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \langle 0 | \delta(r_{kN}) \vec{S}_k | n \rangle \langle n | \delta(r_{jN'}) \vec{S}_j | 0 \rangle$$

La résolution de cette équation est très difficile car elle nécessite la connaissance des fonctions d'onde correspondant aux états moléculaires excités. Toutefois le calcul se simplifie si on s'en tient pour les états excités $|n\rangle$ aux états triplets de spin à l'exclusion de tout état ayant une excitation orbitale.

Si on remplace les différentes énergies d'excitation $E_n - E_0$ par une valeur moyenne ΔE , en se souvenant de la relation :

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbf{I}$$

on obtient :

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{\mathbf{I}}{\Delta E} \langle 0 | \sum_k \sum_j \delta(r_{kN}) \delta(r_{jN'}) \vec{S}_k \cdot \vec{S}_j | 0 \rangle \quad [\text{I}]$$

Ainsi la détermination de J nécessitera la connaissance des seules fonctions d'onde de l'état fondamental. C'est ce que nous ferons par la suite en utilisant la méthode de Slater ou « méthode des fonctions de liaison » (*Valence bond*).

4.1. Couplage spin-spin dans la molécule d'hydrogène.

L'hydrogène fournit l'illustration la plus simple de ce qui précède mais, les deux protons étant équivalents, on opérera sur HD.

On peut séparer les fonctions d'onde de l'état fondamental en un produit de deux facteurs dont l'un correspond aux fonctions orbitales (prime) et l'autre aux fonctions de spin (double prime) :

$$J_{HD}^{(3)} = -\frac{4}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H \gamma_D \langle 0' | \delta(r_{1H}) \delta(r_{2D}) | 0' \rangle \langle 0'' | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | 0'' \rangle$$

Le facteur 2 intervient puisque l'on avait à faire la double sommation sur les électrons 1 et 2. Puisque :

$$\langle 0'' | \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | 0'' \rangle = \langle 0'' | \mathbf{I}/2 (S^2 - S_1^2 - S_2^2) | 0'' \rangle = -3/4$$

il reste :

$$J_{DH}^{(3)} = \frac{\mathbf{I}}{h\Delta E} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H \gamma_D \langle 0' | \delta(r_{1H}) \delta(r_{2D}) | 0' \rangle$$

$$J_{DH}^{(3)} = \frac{64\beta^2\hbar\gamma_H\gamma_D}{9\Delta E} |\psi|_{1H,2D}^2$$

$|\psi|_{\text{IH}, 2\text{D}}^2$ étant la densité de probabilité pour qu'un électron soit sur le proton tandis que l'autre se trouve sur le deuton.

L'élément de matrice précédent s'évalue facilement à partir des fonctions d'onde de James Coodge de la molécule d'hydrogène. Par contre il est plus difficile de déterminer ΔE .

En prenant pour ΔE la valeur 1,4 Rydbergs on trouve $J_{\text{HD}}^3 = 40$ cps alors que l'expérience donne 43,5 cps.

La différence entre la valeur calculée et la valeur observée est extrêmement faible si l'on tient compte des approximations qui ont été faites. Si on note que RAMSAY a évalué à 3 cps la contribution de J_{HD}^2 de l'hamiltonien $\mathcal{H}^{(2)}$, l'accord entre théorie et expérience est absolument remarquable.

4.2. Couplage spin-spin dans le méthane.

La formule 1 avec $\gamma_N = \gamma_{N'} = \gamma_H$, en appelant H et H' les deux noyaux (qui étaient N et N'), k et k' les deux électrons (qui étaient k et j) devient :

$$J_{\text{HH}'} = - \frac{1}{\Delta E} \frac{2}{3\hbar} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H^2 < 0 | \sum_k \sum_{k'} \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) \vec{S}_k \vec{S}_{k'}, 0 >$$

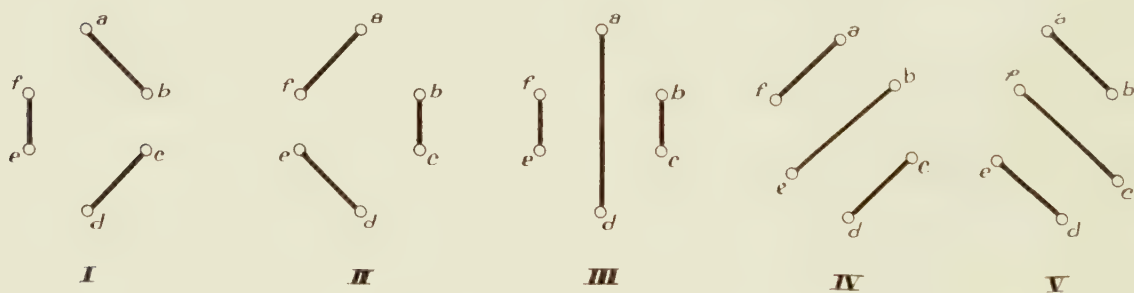
L'évaluation de cette quantité nécessite tout d'abord la recherche de la fonction $|0\rangle$ représentative de l'état fondamental.

Pour cela nous utiliserons la méthode des « fonctions de liaison » de SLATER (14) et PAULING (15) :

Pour un système de $2n$ électrons distribués suivant des orbitales a, b... $2n$ avec un seul électron par orbitale (on montre que les orbitales possédant deux électrons jouent un rôle négligeable) $|0\rangle$ peut s'exprimer sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions correspondant aux différentes structures indépendantes ψ_j possibles.

Ces structures indépendantes sont au nombre : $\frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$.

C'est ainsi que pour six électrons il y a cinq structures canoniques indépendantes :



auxquelles correspondent les fonctions $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}, \psi_{IV}$ et ψ_V .

Une structure dans laquelle les électrons 1 et 2, 3 et 4..., sont unis par liaison de valence, l'électron 1 occupant l'orbitale a, l'électron 2 l'orbitale b... est bien représentée par la fonction :

$$a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) c(3) \beta(3) d(4) \alpha(4) \dots$$

puisque dans cette fonction deux électrons donnant une liaison de valence ont leurs spins appariés.

Toutefois on sait que les $(2n)!$ fonctions obtenues par une permutation P des électrons (permu-

tation à la fois de l'orbitale et du spin, ce qui revient à interchanger les numéros) sont également probables.

Par suite de cette dégénérescence la fonction générale s'écrira :

$$\frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_p (-1)^p P a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots$$

Le terme $(-1)^p$ répondant à la nécessité d'avoir une fonction anti-symétrique par rapport au spin :

$(-1)^p = 1$ si P correspond à un nombre pair de permutations ;

$(-1)^p = -1$ si P correspond à un nombre impair de permutations.

Mais on peut en outre pour deux électrons liés intervertir leurs fonctions de spin (le noyau 1 devenant α tandis que le noyau 2 devient β) au total 2^n possibilités correspondant à ces échanges représentés par l'opérateur R .

En définitive, la fonction ψ_j représentative de la structure j a pour expression :

$$\left| \psi_j = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_R (-1)^R R \left[\frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_p (-1)^p P a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots 2n(2n) \alpha(2n) \right] \right|$$

et nous recherchons la fonction de base $|0\rangle$ comme combinaison linéaire des $|\psi_j\rangle$ avec des coefficients c_j tels que l'énergie soit minimale :

$$|0\rangle = \sum_j c_j |\psi_j\rangle$$

Si on modifie l'expression donnant $J_{HH'}$, au moyen de la relation de Dirac :

$$P_{kk'} s = 1/2 (1 + 4 \vec{S}_k \cdot \vec{S}_{k'})$$

ou $P_{kk'}$ s représente l'échange des spins des électrons k et k' il vient :

$$J_{HH'} = -\left(\frac{1}{4} \Delta E\right) \frac{2}{3h} \left(\frac{16\pi\beta h}{3}\right)^2 \gamma_H^2 \sum_j \sum_l c_j c_l \langle \psi_j | \sum_k \sum_{k'} \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) (2P_{kk'} - 1) | \psi_l \rangle$$

On a à calculer deux intégrales :

$$I_1 = \langle \psi_j | \sum_k \sum_{k'} \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) | \psi_l \rangle$$

et :

$$I_2 = \langle \psi_j | \sum_k \sum_{k'} \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) P_{kk'} s | \psi_l \rangle$$

Si on suppose que les orbitales sont orthogonales et néglige la contribution à la densité électronique sur H et H' des fonctions autres que celles centrées sur H et H' , I_1 et I_2 se réduisent à (1,2) :

$$I_1 = \frac{1}{2^n} \sum_R \sum_{R'} (-1)^{R+R'} \{ [a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots] | \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) [a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots] \}$$

$$I_2 = \frac{1}{2^n} \sum_R \sum_{R'} (-1)^{R+R'} \{ [a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots] | \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) P_{kk'} s [a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots] \}$$

R agissant sur la première fonction, R' sur la seconde, k et k' étant les électrons associés dans la fonction $a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots$ avec H et H' respectivement.

I_1 a la forme d'une intégrale de Coulomb pour les fonctions de liaison, l'opérateur $\delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'})$ remplaçant l'hamiltonien.

D'après RUMER et PAULING :

$$I_1 = \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} \langle a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots | \delta(r_{kH}) \delta(r_{k'H'}) | a(1) (\beta)(1) b(2) \alpha(2) \dots \rangle$$

$$\left| I_1 = \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} \Phi_A(0) \Phi_{N'}(0) \right|$$

i_{jl} étant le nombre d'îlots que fait apparaître la superposition des diagrammes représentant les structures j et l , correspondant à la densité électronique sur les noyaux H et H'.

De la même façon I_2 a la forme d'une intégrale d'échange que l'on sait calculer suivant le même principe :

$$I_2 = - [f_{jl}(P_{HH'}) / 2^{n-i_{jl}}] \Phi_H(0) \Phi_{H'}(0)$$

où $f_{jl}(P_{HH'})$ est le facteur d'échange pour les orbitales H et H' dans le diagramme de superposition des structures j et l .

Finalement :

$$\left| J_{HH'} = \frac{1}{4\Delta E} \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_H^2 \Phi_H(0) \Phi_{H'}(0) \sum_j \sum_l c_j c_l \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} [1 + 2f_{jl} P_{HH'}] \right| \quad [I]$$

ou en introduisant les valeurs des constantes :

$$\left| J_{HH'} = \frac{3,017 \cdot 10^{-46}}{\Delta E (ev)} \Phi_H(0) \Phi_{H'}(0) \sum_j \sum_l c_j c_l \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} [1 + 2f_{jl} P_{HH'}] \right|$$

Si on prend pour $\Phi_H(0)$ et $\Phi_{H'}(0)$ les densités électroniques correspondant à l'état 1s de l'hydrogène libre :

$$J_{HH'} = \frac{1,395 \cdot 10^3}{\Delta E (ev)} \sum_j \sum_l c_j c_l \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} [1 + 2f_{jl} P_{HH'}]$$

C'est cette formule particulièrement bien adaptée à l'utilisation de la méthode des « fonctions de liaison » qui nous servira à calculer les constantes de couplage.

Notons qu'une « liaison de valence parfaite » (ce qui correspond à une seule structure) conduit à :

$$J_{HH'} = \frac{9,05 \cdot 10^{-46}}{\Delta E (ev)} \Phi_H(0) \Phi_{H'}(0)$$

pour des protons liés et à zéro pour des protons non liés. Ainsi l'existence d'un couplage entre protons non liés traduit l'existence d'une « liaison non parfaite » dans la molécule.

Cas du méthane.

Dans un premier temps il faut rechercher la fonction $|\Psi_0\rangle$ représentant l'état fondamental comme combinaison linéaire des différentes structures de valence.

Le méthane est considéré comme un problème à 8 électrons et 8 orbitales :

4 électrons b, d, f et h sur des orbitales $1s$ de l'hydrogène.

4 électrons a, c, e et g sur des orbitales hybridées sp^3 , chacune dirigée vers un proton. Dans ce calcul les électrons $1s$ du carbone sont supposés parfaitement appariés.

Même si on suppose les orbitales occupées par un seul électron il reste encore 14 structures canoniques indépendantes. Toutefois la théorie des groupes a permis à EYRING, FROST et TURKEVITCH (16) de trouver à partir de ces structures des combinaisons linéaires constituant la base d'une représentation irréductible du groupe tétraédrique. L'état fondamental de symétrie A_1 correspond à une combinaison linéaire des trois fonctions ψ_1, ψ_2 et ψ_3 :

$$\psi_1 = (ab) (cd) (ef) (gh) ;$$

$$\psi_2 = (ah) (bg) (cf) (de) + (ad) (bc) (ch) (fg) + (af) (bc) (ch) (dg) ;$$

$$\psi_3 = (ab) (ch) (dg) (fe) + (af) (be) (cd) (hg) + (ah) (bg) (cd) (fe) + (ad) (bc) (ef) (hg) + (ab) (cf) (de) (hg) + (ab) (cd) (eh) (gf) ;$$

une parenthèse désignant les orbitales mises en commun par deux électrons pour constituer, dans la structure envisagée, une valence.

La structure ψ_1 correspond à la structure « à liaisons parfaites » entre l'orbitale $1s$ de l'électron de l'hydrogène et l'orbitale hybride du carbone dirigée vers lui.

La détermination des coefficients c_1, c_2 et c_3 attachés à ψ_1, ψ_2 et ψ_3 nécessite la résolution d'une équation séculaire du troisième ordre grâce à laquelle EYRING a trouvé.

$$\psi_0 = 1,08 \psi_1 + 0,001 \psi_2 - 0,028 \psi_3$$

ce sont donc les termes ψ_2 et ψ_3 , termes correspondant à une liaison non parfaite (qui serait ψ_1) qui vont contribuer à J_{HH} .

Ces valeurs jointes à une valeur moyenne de l'énergie d'excitation $\Delta E = 9,0$ eV ont conduit pour le méthane à :

$$J_{HH} = 12,5 \text{ cps}$$

4.3. Couplage entre protons vicinaux.

Reprenons la formule [1] :

$$J_{HH'} = \frac{1}{4\Delta E} \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \left(\frac{16\pi^2\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \Phi_N(0) \Phi_{N'}(0) \sum_j \sum_l c_j c_l \frac{1}{2^{n-l}} [1 + 2f_{jl}(P_{NN'})]$$

Pour évaluer la fonction d'onde de l'état fondamental (Ψ_0) on ne tiendra pas compte de tous les électrons et de toutes les structures possibles : on se limitera aux seules structures qui apportent une contribution « notable ». Pour cela nous écrirons la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi_0 = c_0 \psi_0 + \sum_{j=1}^n c_j \psi_j + \sum_{k>n} c_k \psi_k$$

— ψ_0 correspond à la structure comportant des liaisons de valence parfaites entre atomes chimiquement liés : pas de liaison entre N et N' ;

— ψ_j correspond aux structure non parfaites avec N et N' liés ;

— ψ_k correspond au restant des structures non parfaites dans lesquelles N et N' ne sont pas liés. Dans le calcul seuls seront à considérer les produits $\psi_0 \psi_j$ si on admet que $c_0 \gg c_j, c_k$.

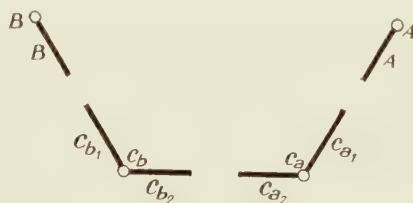
On pourra aussi négliger les structures ψ_k .

Puisque nous nous intéressons seulement aux coefficients c_j et non à la valeur de l'énergie de l'état fondamental, nous pouvons ignorer les électrons et les orbitales qui ont même liaison de valence dans toutes les structures.

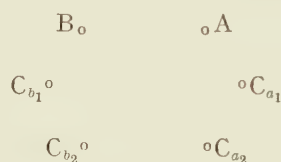
Nous sommes en présence d'un problème de six électrons à six orbitales.

— C_a et C_b sont des orbitales hybrides sp correspondant aux deux carbones ;

— les orbitales des deux atomes d'hydrogène A et B sont des orbitales s et seront désignées par A et B.



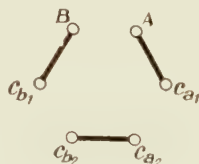
En portant ces orbitales suivant un hexagone nous retrouvons la figure habituelle :



La forme ψ_0 à liaisons parfaites s'écrit :

$$\psi_0 = (A, C_{a_1}) (C_{a_2}, C_{b_2}) (C_{b_1}, B)$$

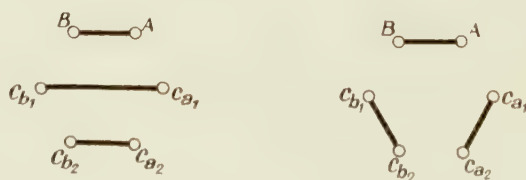
et se représente de la façon suivante :



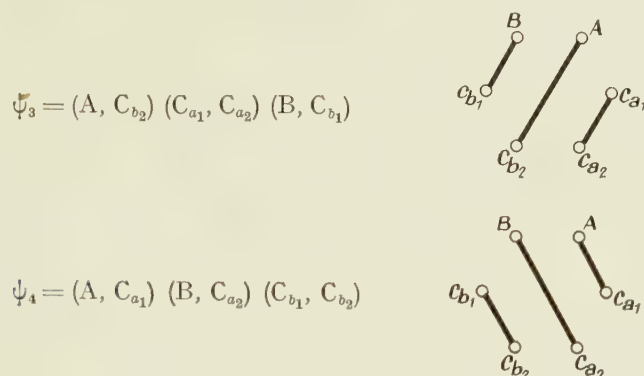
et les deux structures ψ_j avec liaisons entre A et B s'écrivent :

$$\psi_1 = (A, B) (C_{a_1}, C_{b_1}) (C_{a_2}, C_{b_2}) \quad \text{et} \quad \psi_2 = (A, B) (C_{a_1}, C_{a_2}) (C_{b_1}, C_{b_2})$$

et se représentent par :



les deux dernières structures canoniques qui n'interviennent pas dans le calcul étant :



L'évaluation des coefficients C par une méthode variationnelle nécessite la connaissance des éléments de matrice de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{ij} = \langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_j \rangle$$

et des éléments de la matrice de recouvrement :

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$$

Ces éléments de matrice ont été exprimés en fonction des intégrales de Coulomb et des intégrales d'échange suivant la méthode standard « valence bond » (15). Le calcul est simplifié en ne considérant que les intégrales d'échange entre atomes voisins, par exemple $\langle A_{(1)} C_{a_1(2)} | \mathcal{H} | C_{a_1(1)} A_{(2)} \rangle$ que l'on note $[A, C_{a_1}]$.

— les intégrales $[A, C_{a_1}]$ et $[A, C_{a_2}]$ s'expriment en fonction de l'angle $\theta = AC_a C_b$;

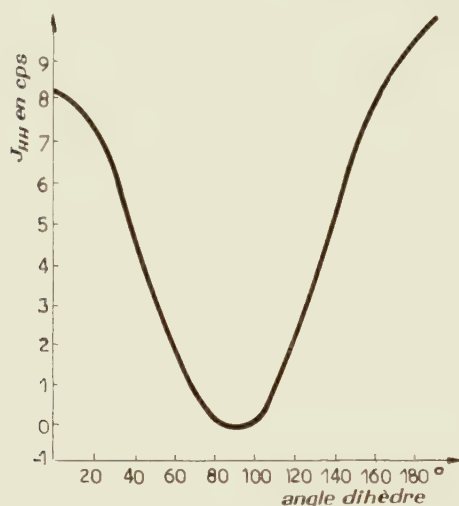
— $[C_{a_1}, C_{a_2}]$, $[C_{a_1}, C_{b_2}]$, $[C_{a_1}, C_{b_1}]$ et $[C_{a_2}, C_{b_2}]$ qui ne mettent en jeu que des orbitales s'expriment en fonction de l'angle dièdre Φ des plans $AC_a C_b$ et $C_a C_b B$.

A partir de là KARPLUS a trouvé pour différentes valeurs de l'angle Φ les valeurs des coefficients et les valeurs de J correspondantes que l'on trouvera réunies dans le tableau suivant :

ANGLE DIÈDRE Φ	COEFFICIENTS DU DÉVELOPPEMENT DE LA FONCTION D'ONDE CORRESPONDANT A L'ÉTAT FONDAMENTAL				J_{HH} (cps)
	C_0	C_1	C_2	C_3, C_4	
0	1,013	0,0010	0,0168	— 0,0217	8,2
30	1,015	0,0012	0,0120	— 0,0217	6,0
60	1,020	0,0016	0,0026	— 0,0217	1,7
90	1,022	0,0017	0,0016	— 0,0217	— 0,28
120	1,019	0,0015	0,0037	— 0,0217	2,2
150	1,014	0,0013	0,0140	— 0,0217	6,9
180	1,011	0,0009	0,0191	— 0,0216	9,2

Les valeurs théoriques du couplage J_{HH} provenant du terme de contact sont assez bien traduites par une formule empirique en $\cos^2 \Phi$:

$$J_{HH} \text{ contact} \begin{cases} 8,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ cps} & 0 < \Phi < 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \Phi - 0,28 \text{ cps} & 90^\circ < \Phi < 180^\circ \end{cases}$$



On trouvera dans la courbe ci-dessus la représentation de la constante de couplage en fonction de l'angle dièdre.

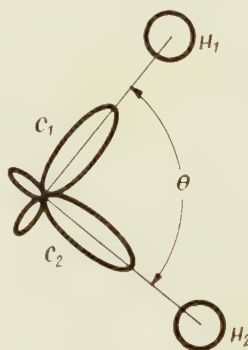
4.4. Couplage entre protons « gem ».

GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (13), toujours à partir de la formule [I] correspondant à l'interaction de contact, ont établi une relation donnant $(J_{HH})_{gem}$ en fonction de l'angle H-C-H.

Ils considèrent la molécule $X-CH_2-Y$ comme un problème de quatre électrons occupant quatre orbitales. Il y a donc deux structures à liaisons de valence linéairement indépendantes :

$$\psi_1 = (C_1, H_1) (C_2, H_2)$$

$$\psi_2 = (C_1, C_2) (H_1, H_2)$$

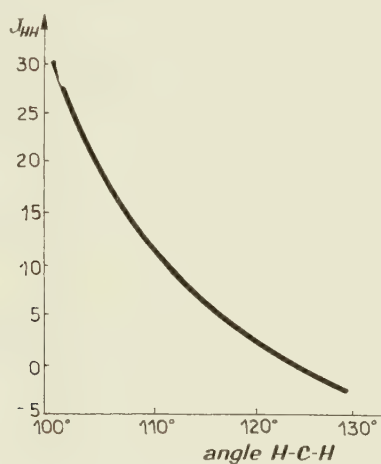


la première de ces formules correspondant à des liaisons parfaites (*perfect pairing*).

Ici encore les coefficients C_1 et C_2 de ψ_1 et ψ_2 qui donnent la fonction d'onde correspondant à l'état fondamental sont obtenus suivant la méthode standard de Pauling. L'évaluation des intégrales d'échange $\mathcal{H}_{ii}$ et de recouvrement S_{ii} font intervenir l'angle θ et conduisent ces auteurs au tableau suivant :

ANGLE H-C-H	COEFFICIENT DE LA FONCTION D'ONDE		$ J_{HH} $ (cps)
	C_1	C_2	
100°	0,968	0,062	32,3
105°	0,979	0,040	19,7
110°	0,987	0,025	12,1
115°	0,992	0,015	6,91
120°	0,997	0,0067	3,05
125°	1,000	— 0,0001	~ 0
130°	1,003	— 0,0059	— 2,62

La représentation graphique de ces résultats étant donnée dans la figure ci-dessous.



5. CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DES PRÉVISIONS THÉORIQUES CONCERNANT LES CONSTANTES DE COUPLAGE

5.1. J_{gem} .

Alors que la théorie de Karplus prévoit une valeur de 12,5 cps entre protons gem nous trouvons respectivement — 12,6 cps, — 11 cps et $\pm 6,0$ cps pour les protons en position 6, 4 ou 2.

Le désaccord sur le signe de J_{gem} a déjà été signalé par de nombreux chercheurs (17) à (22).

Par contre il est plus intéressant de souligner l'influence du substituant sur la grandeur de cette constante, influence dont la courbe (2) ne rend pas compte (23) (24).

Certains auteurs (25) (26) (27) ont essayé d'établir une corrélation entre le couplage $J_{C^{13}-H}$ et le couplage J_{H-H} :



Les 1 % de C^{13} contenus dans toute substance organique naturelle suffisent pour mettre en évidence $J_{C^{13}-H}$ à condition de disposer d'une sensibilité suffisante.

Il nous semble intéressant de donner les résultats obtenus sur le diméthyl-5,5-dioxanne-1,3 pour lequel la mesure est particulièrement aisée puisque le spectre se limite à trois raies. Nous avons trouvé :

— une raie pour $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ avec :

$$|J_{\text{C}^{13}\text{H}}| = 165 \text{ cps alors que } |J_{\text{HH}}| = 6,0 \text{ cps}$$

— une raie pour $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$ avec :

$$J_{\text{HH}} = -11,0 \text{ cps et } |J_{\text{C}^{13}\text{H}}| = 143 \text{ cps alors que } J_{\text{HH}} = -11,0 \text{ cps}$$

— une raie pour les deux groupements méthyliques avec :

$$|J_{\text{C}^{13}\text{H}}| = 125 \text{ cps}$$

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par SHEPPARD et TURNER.

5.2. J_{ii} .

L'accord avec la théorie est meilleur ; toutefois ici encore, il convient de noter l'influence du substituant.

C'est ainsi que $J_{5a-4e} = 4,4 \text{ cps}$ tandis que $J_{5e-4a} = 2,5 \text{ cps}$ alors que la théorie prévoyait un couplage de 2 cps (fig. 2) l'angle dièdre des plans $\text{H}_1\text{C}_1\text{C}_2$ et $\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_2$ valant dans les deux cas 60° .

Discussion concernant les équilibres entre conformères.

Soit un conformère I de probabilité de présence p_I en équilibre dynamique (nous entendons par là qu'il y a échange rapide entre les deux formes) avec le conformère II de probabilité p_{II} .

Un proton dont le déplacement chimique serait δ_I dans la forme I et δ_{II} dans la forme II aura pour déplacement lors de l'échange :

$$\delta_{\text{échange}} = p_I \delta_I + p_{II} \delta_{II}$$

De la même façon si J_I et J_{II} sont les constantes d'interaction entre deux protons déterminés dans les conformations I et II, la constante d'interaction lors de l'échange a pour expression.

$$J_{\text{échange}} = p_I J_I + p_{II} J_{II}$$

Nous disposons de deux méthodes pour chiffrer le taux des deux conformères en présence :

1) Mesure de J connaissant J_I et J_{II} ;

2) Mesure de δ connaissant δ_I et δ_{II} .

Le dioxanne (pour lequel $p_I = p_{II} = 0,5$) nous avait permis de vérifier la première méthode : nous avons trouvé entre protons vicinaux en 4 et 5, deux constantes de couplage J_{4-5} et J'_{4-5} telles que :

$$J_{4-5} = 0,5 J_{4a-5a} + 0,5 J_{4e-5e}$$

$$J'_{4-5} = 0,5 J_{4a-5e} + 0,5 J_{4e-5a}$$

Dans tous les cas où $p_I \neq p_{II}$ nous préférons cependant déterminer les constantes d'équilibre à partir des valeurs de δ car la méthode est beaucoup plus précise. Pour cela nous pourrions en particulier nous intéresser aux protons dioxanniques ou aux substituants méthyliques.

a) Déplacement chimique relatif aux protons en position 2.

Nous nous sommes intéressés au déplacement chimique relatif de ces protons que nous avons exprimé en cps à 60 Mc.

Dans les dérivés présentant une conformation chaise stable : entre le proton axial et le proton équatorial situés en 2, nous avons observé un déplacement chimique qui peut atteindre 23 cps dans les dérivés disubstitués trans en 4-5.

Nous avons observé que le proton axial résonnait pour un champ plus élevé que le proton équatorial correspondant (ceci est également vrai pour les protons en position 4 ou 6) ; sa résonance plus fine montre en outre que le proton axial est moins sensible aux interactions à distance que le proton équatorial.

Dans les dérivés présentant deux conformations également probables : lors du passage rapide d'une forme dans l'autre, chacun des protons dioxanniques est tour à tour axial puis équatorial ; en moyenne les deux protons ont même déplacement chimique.

Équilibres partiellement déplacés : entre ces situations extrêmes correspondant à des équilibres complètement déplacés d'une part, des équilibres parfaits d'autre part, se situent un certain nombre de corps pour lesquels l'équilibre est partiellement déplacé ; dans ce cas le déplacement chimique entre protons dioxanniques est plus faible que dans chacun des deux conformères mais il est néanmoins différent de zéro. Cette position moyenne des résonances permet alors de déterminer la constante d'équilibre entre les deux formes en équilibre.

b) Déplacement chimique des groupements méthyliques.***CH₃ en position 5 :***

- équatorial : 0,70 p. p. m. ;
- axial : 1,10 p. p. m. ;
- dans les équilibres parfaits axial $\rightleftharpoons$ équatorial la valeur observée étant la valeur intermédiaire 0,90 p. p. m.

CH₃ en position 4 :

- équatorial : 1,17 p. p. m. ;
- échanges : 1,22 p. p. m. ;
- axial : déduit des deux valeurs précédentes est de 1,27 p. p. m.

Toutes ces valeurs ne concernent que des dioxannes ayant pour substituants des groupements paraffiniques : pour des substituants ayant un effet inductif ou un effet de cycle importants les résultats sont notablement modifiés.

Notons pour terminer que dans tous les cas un méthyle équatorial résonne pour une valeur plus élevée du champ qu'un méthyle axial au contraire de ce qui se produit pour un proton directement attaché au cycle.

TABLEAU DES DIOXANES ÉTUDIÉS.

NON SUBSTITUÉ.

DIOXANE-1,3.

MONOSUBSTITUÉS.

2	4	5
Méthyl-2	Méthyl-4 Éthyl-4 Isopropyl-4 Vinyl-4 Chlorométhyl-4 Phényl-4 Paraméthyl-phényl-4 Métanitró-phényl-4 Paraméthoxy-phényl-4	Méthyl-5 Éthyl-5 Isopropényl-5 Alcool tertiaire-5

DISUBSTITUÉS.

4,4	5,5	4,5- <i>trans</i>	4,5- <i>cis</i>	4,6- <i>trans</i>	4,6- <i>cis</i>
Méthyl-méthyl Éthyl-éthyl Méthyl- <i>n</i> -propyl Méthyl-hydroxyméthyl Méthyl-hydroxyéthyl Méthyl-vinyl Méthyl-chlorométhyl Méthyl-tertiobutyl Méthyl-phényl	Méthyl-méthyl Éthyl-éthyl Méthyl- <i>n</i> -propyl Méthyl-nitro Méthyl-métoxy Méthyl-hydroxyméthyl	Méthyl-méthyl Phényl-4-méthyl-5 Anisyl-4-méthyl-5 Métanitróphényl-4-méthyl-5 Parachlorophényl-4-méthyl-5	Méthyl-méthyl Phényl-4-méthyl-5 Métanitróphényl-4-méthyl-5 Parachlorophényl-4-méthyl-5	Méthyl-méthyl	Méthyl-méthyl

TRISUBSTITUÉS.

Plusieurs cycles

Triméthyl-4,4,5	isobutyl-2-diméthyl-4,5- <i>cis</i> et <i>trans</i>	Dioxadécaline Pyranodioxanne Méthyl-4-pyranodioxanne- <i>cis</i> et <i>trans</i> Bisdioxanne
Triméthyl-4,4,6		
Diméthyl-4,4 — (CH ₂ OH) ₅		
Diméthyl-4,4 (CH ₂ —O—C(CH ₃) ₃) ₅		
Diméthyl-4,4 (—CH ₂ —O—CH ₂ —(H) ₅)		

CONCLUSION

Le calcul montre que la constante d'interaction entre protons « gem » dépend de l'angle de valence H-C-H et la constante d'interaction entre protons « vicinaux » de l'angle dièdre des plans $H_1C_1C_2$ et $C_1C_2H_2$.

Dans ces conditions une vérification expérimentale de la théorie nécessite des produits de conformation bien connue. C'est le cas des dioxannes-1,3.

Nous avons pu mettre en évidence le signe négatif de J_{gem} contraire aux prévisions théoriques et l'influence des substituants sur cette constante.

Nous avons aussi déterminé les différentes constantes d'interaction entre protons vicinaux et montré à cette occasion que les résultats prévus par la théorie ne sont valables qu'en première approximation : c'est ainsi que les interactions entre les protons H_{4a} et H_{5e} d'une part, H_{4e} et H_{5a} d'autre part sont différentes.

Enfin, nous avons été amenés à étudier les équilibres entre isomères de conformation. Dans cette étude la R. M. N. nous a fourni des données extrêmement précieuses puisqu'elle nous a permis de déterminer les constantes d'équilibre. Toutefois une détermination précise de ces constantes d'équilibre nécessiterait des études à basse température que nous nous proposons d'effectuer dès que nous en aurons les moyens.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAULING (L.) et WILSON (E. B.). — Introduction to quantum mechanics. *McGraw-Hill*.
- (2) POPLE (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. J.). — High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. *McGraw-Hill*.
- (3) ELIEL (E. L.). — Stereochemistry of carbon compounds. *McGraw-Hill*.
- (4) POPLE (J. A.), SCHNEIDER (W. G.) et BERNSTEIN (H. S.). — *Can. J. Chem.*, 1959, **35**, 1060.
- (5) SWALEN (J. D.) et REILLY (C. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 21.
- (6) GUTOWSKY, MCCALL et SCHLICHTER. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 589.
- (7) HAHN (F. L.) et MAXWELL (D. E.). — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1246.
- (8) GUTOWSKY, MCCALL, SCHLICHTER et MCNEIL. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 748 et **84**, 1951, 1245.
- (9) RAMSEY (N. F.) et PURCELL (E. M.). — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 143.
- (10) RAMSEY (N. F.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 303.
- (11) KARPLUS (M.) et ANDERSON (D. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 6.
- (12) KARPLUS (M.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 11.
- (13) GUTOWSKY (H. S.), KARPLUS (M.) et GRANT (O. M.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1278.
- (14) SLATER (J. C.). — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1109.
- (15) PAULING (L.). — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 280.
- (16) EYRING, FROST et TURKEVICH. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 777.
- (17) NAGESWARA RAO (B. D.), BALDESCHWIELER (J. D.) et MUSCHER (J. I.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 2480.
- (18) MCLAUCHLAN (K. A.) et WHIFFEN (D. H.). — *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 144.
- (19) ANET (F. A. L.). — *J. A. C. S.*, 1962, **84**, 3767.
- (20) BERNSTEIN (H. J.) et SHEPPARD (N.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 3012.
- (21) LUSTIG (E.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 2726.
- (22) GUTOWSKY (H. S.) et CYNTHIA (J.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 120.
- (23) BARFIELD (M.) et GRANT (D. M.). — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2054.
- (24) SHAPIRO (B. L.), EBERSOLE (S. J.) et KOPCHIK (R. M.). — *J. Mol. Spectr.*, 1963, **11**, 326.
- (25) RANFT (J.). — Compte rendu du Colloque Ampère de Leipzig, 244, 1961.
- (26) GRANT (D. M.). — *Proc. Natl. Ac. Sci.*, 1959, **45**, 1269.
- (27) MULLER (N.) et PRICHARD (D. E.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 768.
- (28) DELMAU (J.), DAVIDSON (M.), PARC (G.) et HELLIN (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 241.
- (29) BARBIER (C.), DAVIDSON (M.) et DELMAU (J.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1046.
- (30) DELMAU (J.) et BARBIER (C.). — *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 1106.
- (31) BARBIER (C.), DELMAU (J.) et RANFT (J.). — Tetrahedron letters, n° 45, p. 3339 (1964).
- (32) DOBINSON (B.) et FOSTER (A. B.). — *J. Chem. Soc.*, 1961, 2338.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

INTENSITÉ DES SPECTRES DES MOLÉCULES DIATOMIQUES. INFLUENCE DE L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION SUR LES PROBABILITÉS DE TRANSITION.

Vu :

Les membres du Jury,

MM. JANIN
DREUX
BÉNÉ
GRIVET

Vu et approuvé :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 février 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

